

河南省“十二五”普通高等教育规划教材

实用有机光谱解析

SHIYONG YOUJI GUANGPU JIEXI

■ 主编　刘宏民



郑州大学出版社

策划编辑　吕双喜　胥丽光
责任编辑　袁翠红
责任校对　胥丽光
封面设计　意拓设计
版式设计　苏韵舟
责任监制　何　涛　王金彪



ISBN 978-7-5645-0639-1
定价：58.00元



河南省“十二五”普通高等教育规划教材

郑州大学研究生核心学位课程建设项目

经河南省普通高等教育教材建设指导委员会审定

审定人　张雁冰

实用有机光谱解析

SHIYONG YOUJI GUANGPU JIEXI

■ 主编　刘宏民

郑州大学出版社

郑州

图书在版编目(CIP)数据

实用有机光谱解析/刘宏民主编.—郑州:郑州大学出版社,2015.9

ISBN 978-7-5645-0639-1

Ⅰ.①实… Ⅱ.①刘… Ⅲ.①有机分析-光谱分析 Ⅳ.0657.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第212519号

郑州大学出版社出版发行
郑州市大学路40号　　邮政编码:450052
出版人:张功员　　发行部电话:0371-66966070
全国新华书店经销
郑州龙洋印务有限公司印制
开本:787 mm×1 092 mm　1/16
印张:23.75
字数:565 千字
版次:2015年9月第1版　　印次:2015年9月第1次印刷

书号:ISBN 978-7-5645-0639-1　　定价:58.00元

实用有机光谱解析

SHIYONG YOUJI GUANGPU JIEXI

作者名单

主　编　刘宏民

副主编　贾　陆　曹书霞　吴春丽

毕跃峰　可　钰　单丽红

编　委　（按姓氏笔画排序）

可　钰　毕跃峰　刘宏民

吴春丽　单丽红　贾　陆

曹书霞

内容提要

本书全面而系统地阐述了紫外、红外、核磁共振吸收光谱和质谱的基本原理，并以大量实用的各种光谱数据和实例讲解讨论了光谱学在有机化合物及药物结构解析中的应用。书中以较多篇幅论述了光谱知识在有机化合物及药物结构解析中的方法思路，以提高读者利用光谱分析方法解决实际问题的能力。

本书可用于从事有机化合物、药物以及天然药物结构鉴定、谱学研究的工作者，也适合于化学、药学及相关学科的高等院校师生。

主编简介



刘宏民，男，1960年生，博士，教授，博士生导师，郑州大学药学院院长，河南省生物医药产业技术创新战略联盟理事长。国家有突出贡献的中青年专家，享受国务院政府特殊津贴。中国药学会理事，中国药学会药物化学专业委员会委员，国家食品药品监督管理局新药审评专家，河南省执业药师协会副理事长，河南省药学会药物化学专业委员会主任委员，《中国药物化学杂志》《国际药学研究杂志》《Drug Discoveries & Therapeutics》编委，"十一五""十二五"规划教材《药物化学》教材编委。主持国家重大新药创制专项，国家科技支撑计划等多项国家级研究课题。现任中国民主促进会中央委员、河南省政协委员等职。在有机化学、药物化学、天然药物化学方面有较深的造诣，曾编、译、著多部波谱解析、有机化学、药物化学及天然药物化学类教材及专著。

再版前言

以紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱及质谱为主的波谱学方法是人类认识微观分子世界、确证有机化合物分子结构的重要技术手段，广泛应用于有机化学、药物化学、临床医学乃至石油化工、高分子、材料等众多学科和领域，具有很强的理论性和实用性。光谱解析技术结合日新月异的计算机技术、各种分离技术，几乎所有天然的或合成的化合物的结构鉴定成为可能，除小分子外，核磁共振技术和质谱技术在生物大分子的结构确证上也发挥着越来越重要的作用。人们可以从分子水平上认知有机化合物的结构与性能，研究非共价键相互作用时结构与性能的关系。总而言之，光谱学的应用范围越来越广泛。

本书自2007年7月第一版出版以来，受到广大读者欢迎，一些学校的教师和读者也提出了不少好的建议。随着我国科学技术整体水平的提高，大型有机光谱分析仪器使用的普及，光谱解析技术也有更新的进展。为了全面提高本书的质量，在郑州大学研究生核心学位课程建设项目的大力支持下，我们综合了多方面的意见和建议，在保持原书的体系、结构不变的基础上，对第一版的内容进行了修订。本着对读者负责和精益求精的精神，编者对原书通篇进行字斟句酌的思考、研究，力求消除一切瑕疵和错误。但由于水平所限，书中难免还会出现缺点和错误，敬请读者批评指正。

编者

2015 年 8 月于郑州大学

初版前言

建立在有机光谱学基础上的有机光谱分析和结构鉴定是化学、药学和物理学的前沿学科之一。它对有机化学、药物化学、天然药物化学、生物化学乃至精细化工、环境化学等应用化学领域均起着积极的推动作用。它在化学化工、药物合成、植物化学、石油、橡胶及其环境保护、能源、材料等领域具有广泛的应用。因此,这门学科既有很强的理论性也具有很高的实用性。

20世纪60年代以来,利用四大光谱(UV、IR、NMR、MS)技术鉴定有机化合物和药物结构已经得到普遍推广应用。我国对天然产物的结构研究及工业产品的分子水平的研究也在迅猛发展。近十多年来,我国用于有机光谱分析的大型仪器越来越普及,有关的研究工作者及相关专业的高等院校师生迫切需要实用性强的合适的参考书。

自20世纪70年代后期,随着脉冲傅立叶变换核磁共振光谱仪的商品化,碳谱和二维核磁共振等新技术、新方法迅速发展;有机质谱新技术、新方法的迅速发展,使有机结构分析开始了一个新的时期。在此之前人们较多注意未知物和已知物光谱数据的比较,此后更多的是根据光谱数据直接确定结构;早期紫外和红外光谱的作用较大,随着综合运用紫外、红外、核磁、质谱数据的机会增多,碳谱以及二维谱的作用也占据了重要位置。

作者在长期从事有机光谱分析科研和教学工作的基础上,加以系统整理写成了本书,书中同时兼顾专著和教材的特

点。本书在内容安排上既注重理论阐述的系统性，也注重运用光谱技术解决实际问题的方法和能力的提高；除了对传统四大光谱的基本理论和应用系统介绍之外，还强化了有机质谱的若干新技术、新方法在有机化合物和药物结构分析中的应用；重点阐述了碳谱、几种测定碳原子级数的方法，二维核磁共振同核、异核的各种相关谱等在有机化合物和药物结构分析中的应用的基本内容。书中还以较多篇幅论述了光谱原理在有机化合物及药物结构解析中的方法思路，以提高读者利用光谱分析方法解决实际问题的能力。

由于本书力图反映学科的新进展、新方法，论述面广，有一定的难度和深度，书中难免有论述不当或不妥之处，恳请读者提出宝贵意见。

编者

2007 年 7 月于郑州大学

目录

1 紫外光谱法

分子吸收波长范围在200～800 nm区间的电磁波产生的吸收光谱称为紫外-可见吸收光谱(Ultraviolet-Visible Absorption Spectra)，简称紫外光谱(UV)。紫外光谱和红外光谱均属于吸收光谱，但紫外光谱属于分子中处于基态的电子跃迁所致的吸收，吸收光谱学研究的课题是光与物质相互作用过程的有关问题。

1.1 电磁辐射

辐射是一种能量形式，具有电和磁的特性，故又称为电磁辐射或电磁波。电磁波可理解为在空间传播的交变电磁场，它在真空中的传播速度是30万公里/秒。无线电波、红外线、可见光、紫外线、X射线、γ射线都是电磁波，但是它们的波长(或频率)不同，产生的方式不尽相同，特性和作用也有很大差异。如按波长(或频率)排列，它们就构成了电磁波谱。电磁波有时也指用天线发射或接收的无线电波，而红外线、可见光等电磁波则统称为“光波”。

根据量子理论，电磁波是由能量不同的光子组成，当电磁波的光子以巨大的速度碰撞有机化合物分子时，能量相当的光子将把能量传给被碰撞的分子中的电子、原子核或整个分子。结果，在连续的电磁波带中，出现中断、缺少的波段。化学家通过仪器把这些信号“捕捉”起来，并放大、记录转化为UV-Vis、IR、NMR谱。UV、IR又称分子吸收光谱。

近代物理学的发展，人们已经认识到电磁波具有波粒二象性，Plank方程把电磁波的波动性和粒子性联系了起来。

Plank方程：
$$E=h\nu=h\cdot\frac{c}{\lambda}=hc(\nu)=h\frac{c}{\lambda}=hc\tilde{\nu}$$

$(h=6.624\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}$ 或 6.624×10^{-27} 尔格·秒)

$$1\ \text{eV}=1.602\times10^{-12}\text{尔格}=1.602\times10^{-19}\ \text{J}=23.06\ \text{kcal/mol}$$

$$1\ \text{m}=10^{2}\ \text{cm}=10^{3}\ \text{mm}=10^{6}\ \mu\text{m}=10^{9}\ \text{nm}=10^{10}\ \text{Å}$$

例 1.1：波长为 200 nm 的光，其波数及能量为多少？

答：波数(ν) = $1/\lambda = 1/200\times10^{-7} = 50000\ \text{cm}^{-1}$

$$E = h\nu = h\cdot\frac{c}{\lambda} = \frac{6.624\times10^{-34}\times3\times10^{10}}{200\times10^{-7}}$$

$$= 9.936\times10^{-19}\ \text{J}$$

$$= \frac{9.936\times10^{-19}}{1.602\times10^{-19}} = 6.2\ \text{eV}$$

电磁波的波长在 $3\times10^{6}\sim3\times10^{-14}$ cm 之间，包括了无线电波到宇宙射线的无限范围，因此电磁辐射除能引起外层电子、原子核自旋态、分子的振动、转动能级跃迁外，还会引起分子内层电子或其他类型能级的跃迁。不同种类的跃迁，可形成各种谱，这些谱都能提供分子内部不同方面的结构信息。表 1.1 列出了电磁波和各种跃迁类型的关系：

表 1.1 电磁波谱的分区及特性

波长范围	电子辐射光区	能级跃迁类型	波谱技术
$10^{-4}\sim10^{-2}$ nm	γ 射线区	核内部能级跃迁	Mössbauer
$10^{-2}\sim10$ nm	X 射线区	核内层电子能级跃迁	电子能谱(X 射线谱)
10～400 nm	紫外光区	核外层电子能级跃迁	紫外光谱
400～800 nm	可见光区	(价电子或非键电子)	可见光谱
2.5～25 μm	红外光区	分子振动-转动能级跃迁	红外光谱
0.1～50 cm	微波区	分子转动能级跃迁 电子自旋能级跃迁(磁诱导)	纯转动光谱 电子顺磁共振谱
50～500 cm	射频区	核自旋能级跃迁(磁诱导)	核磁共振谱

1.2 紫外吸收光谱的产生和形状

1.2.1 紫外吸收光谱的产生

原子或分子中的电子，总是处在某一种运动状态之中。每种状态都具有一定的能量，属于一定的能级。当这些电子吸收了外来辐射的能量，就从一个能量较低的能级跃迁到另一个能量较高的能级。因此，每一种跃迁都对应着吸收一定能量(即一定波长)的辐射。例如，如果有连续频率的辐射照射于单原子元素的蒸气，就可以得到一系列吸收光谱，相应于该元素的原子从基态跃迁到其他较高能级的激发态。这种原子光谱是不连续的线状光谱。这是由于谱线的频率(ν)或波长(λ)与跃迁前后两个能级的能量差 ΔE 之间的关系服从普朗克条件，两个能级之间的能量差一般为 1～10 eV，因此各条谱线的频率或波长差别较大，呈线状分开。

分子吸收光谱形成的机理与原子光谱形成的机理是相似的，也是由于能级之间的跃迁所引起的。当用适当光源照射分子时，分子中处于基态的电子可以吸收具有适当能量的辐射而跃迁至激发态，从而得到分子的吸收光谱。但是由于分子内部运动所牵涉的能级变化比较复杂，分子吸收光谱也就比较复杂。

所有分子都处在运动的状态，在一定的温度下具有确定的能量。即分子的能量具有量子化的特征，分子每种运动方式都处于一定的能级。

$E_{总}=E_0+E_{平}+E_{转}+E_{振}+E_{电}$

E_0：分子固有的内能，不随运动而改变。也称零点能。

$E_{平}$：分子的平动能，是连续变化的，只是温度的函数，对分子光谱没什么意义。

$E_{电}$：与分子内电子状态有关的能量。

$E_{振}$：组成分子的原子或原子基团间相互移动产生的能量，也就是分子振动而产生的能量。

$E_{转}$：由于分子绕轴旋转而产生的能量。

$E_{转}$、$E_{振}$、$E_{电}$：是量子化的，是产生分子吸收光谱的原因。量子化即指每个分子只能存在一定数目的转动、振动和电子能级，也就是说，分子有它自己的特征能级图。如图1.1所示：

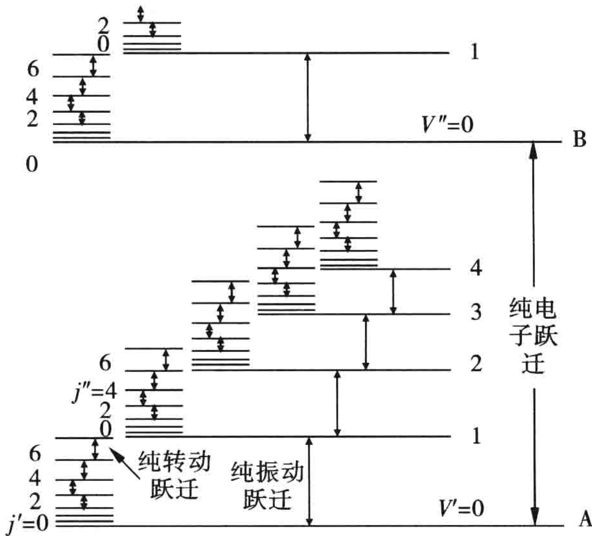


图 1.1　分子特征能级图

因此分子吸收电磁波后，将会产生电子能级的跃迁以及振动、转动能级的跃迁。一般转动能级之间的能量差在0.005 ~0.05 eV（远红外区）之间；振动能级之间的能量差在0.05 ~1 eV（红外基频区）之间；电子能级之间的能量差在1 ~20 eV（紫外-可见区见表1.2 ）之间，所以由于分子内部电子能级的变化而产生的光谱位于紫外-可见区。

表 1.2　紫外-可见分区内部电子能级变化

分区	波长范围(nm)	能量差(eV)
真空紫外区	10 ~ 185	124 ~ 6.7
远紫外区	185 ~ 200	6.7 ~ 6.2
石英紫外区(近紫外区)	200 ~ 350	6.2 ~ 3.5
可见区	350 ~ 800	3.5 ~ 1.6

各种不同分子内部能级间能量差是不同的,因而分子的特定跃迁能与分子结构有关,所产生的吸收光谱形状取决于分子内部结构,不同物质可呈现不同的特征吸收光谱。因此缓慢改变入射波长,分别记录吸光度 A,即可得对应于某个结构的吸收光谱。转动能级和振动能级的跃迁产生红外吸收光谱;电子能级的跃迁产生紫外-可见吸收光谱。通过分子的吸收光谱可以研究分子结构并进行定性及定量分析。

紫外光谱与电子跃迁有关,以 A、B 两个不同原子组成的分子为例,如图 1.2 所示。

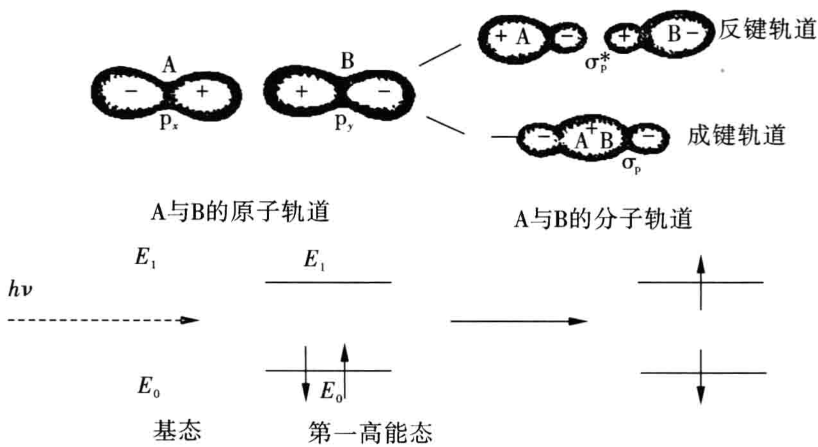


图 1.2　紫外光谱原理示意图

1.2.2　紫外吸收光谱的形状

当一束紫外光照射样品时,样品将吸收紫外光产生紫外光谱,且紫外光谱是以吸收带的形式出现,而不是以吸收线的形式出现。为了简化问题,便于讨论,以双原子分子为例。

双原子分子基态和激发态的势能曲线(Morse 曲线)见图 1.3(a),当核间距达到某一定值时,分子的势能 E 具有极小值,通常激发态的势能曲线位于基态势能曲线右上方,这是因为在激发后键距增长了的缘故。已知同一电子能级包含许多振动能级和转动能级,但所有分子基本上都处在基态振动能级上。理论上电子可以从基态激发至激发态的任一振动能级上(同理也可激发至不同的转动能级上,但转动能级的精细结构几乎无法分辨而只能增加每一振动谱带的宽度),因而电子能级跃迁产生的吸收光谱应包含大量谱

线。然而,实际上多数有机分子的谱线重叠而成连续的吸收带。于是可以认为吸收带的形状取决于振动能级间的间隔和总强度在一切振动谱带上的分配。而强度的分配又取决于 Frank-Condon 原理。

Frank-Condon 认为:电子跃迁过程非常迅速,是分子中原子核振动频率的近千倍。在电子激发的瞬间,电子状态发生变化,但核运动状态(核间距和键的振动速度)保持不变。根据 Frank-Condon 原理,电子受激包含振动能级跃迁的最大几率是在原子核距离不变的情况下进行的(即所谓"垂直跃迁")。图 1.3 以双原子分子为例,位能曲线上的横线表示振动能级(转动能级未表示)。分子吸收能量之后,电子从基态跃迁到激发态,且同时伴随着振动能级的跃迁。它们和原能级(基态)之间的能级差分别为Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ。因为在发生振动能级跃迁的同时不可避免地伴随着转动能级的跃迁,所以围绕Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ,会出现一系列分立的转动能级跃迁谱线,这就是在稀薄气态下所测的紫外光谱[图 1.3(a)]。当气态压力增高时,转动能级受限制,形成连续曲线[图 1.3(b)]。在较低极性溶剂中测定紫外光谱,还能保留一些紫外吸收的精细结构[图 1.3(c)],在较高极性溶剂中测定,精细结构则完全消失[图 1.3(d)]。

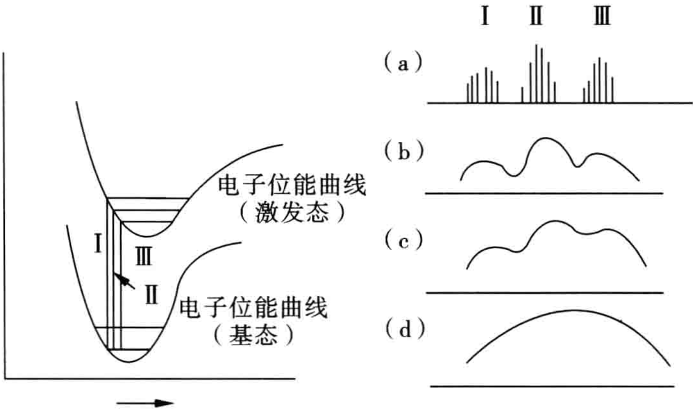


图 1.3 紫外光谱谱线形状示意图

1.3 紫外吸收光谱的基本理论

1.3.1 Lambert-Beer 定律

1.3.1.1 定律

吸收定律描述了物质吸收辐射的定量关系。朗伯(Lambert)在 1760 年阐明了吸光度与样品液层厚度成正比;1852 年比尔(Beer)阐明了吸光度与样品液浓度成正比。

Lambert-Beer 定律:吸光度与样品液层厚度、样品液浓度成正比。

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-Klc}$$

式中，I_t为透过光强度；

I_0为入射光强度。

透光率（transmittancy）T：

$$T = I_t / I_0 = 10^{-Klc}$$

吸光度（absorbance）A：

$$A = \log 1/T = \log I_0 / I_t = Klc$$

A 也称消光度（E）或光密度（O. D）；K 是吸光系数；l 是样品液层厚度（样品池宽度）；c 是样品百分比浓度。

该定律以下列条件为前提：

（1）入射辐射为单色辐射（单一波长辐射）；

（2）吸收过程中各物质无相互作用，但各物质的吸光度具有加和性；

（3）辐射于物质的作用仅限于吸收过程，没有荧光、散射和光化学现象；

（4）吸收物是一种均匀分布的连续体系。

1.3.1.2 吸光系数 K

摩尔吸光系数（ε）：单位摩尔浓度（1M）单位光程（1 cm）所产生的样品的吸光度。

百分吸光系数（$E_{1\ \mathrm{cm}}^{1\%}$）：单位百分浓度（1 g/100 ml）、单位光程（1 cm）样品的吸光度。常用于未知分子量的样品。

$\varepsilon = E_{1\ \mathrm{cm}}^{1\%} \times M/10$（$M$ 为所测样品的摩尔质量）

$\varepsilon > 10^4$强吸收

$10^3 \sim 10^4$较强吸收

$10^2 \sim 10^3$较弱吸收

$< 10^2$弱吸收

例 1.2：某一纯物质，$M = 323.15$，在水中配成 0.002% 的溶液，放于 1 cm 吸收池中测其吸收曲线，其最大吸收波长 $\lambda_{max} = 278$ nm，在 278 nm 处测得的吸光度 $A = 0.614$，问该物质的百分吸光系数和摩尔吸光系数？

答：$E_{1\ \mathrm{cm}}^{1\%}(278\ \mathrm{nm}) = \dfrac{A}{c \cdot l} = \dfrac{0.614}{0.002 \times 1} = 307$

$\varepsilon = E_{1\ \mathrm{cm}}^{1\%} \times \dfrac{M}{10} = \dfrac{307 \times 323.15}{10} = 9920$

或：$\varepsilon = \dfrac{A}{c \cdot l}$

$c = \dfrac{0.002\% \times 1000}{323.15} = 6.18 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol/L}$

$\varepsilon = \dfrac{A}{c \cdot l} = \dfrac{0.614}{6.18 \times 10^{-5} \times 1} = 9920$

1.3.1.3 应用 L-B 定律注意事项

（1）理论上，L-B 定律只适用于单色光，而实际上单色光的谱带具有一定宽度，因此

要求单色光谱带愈窄愈好。

(2)吸收具有加和性,在溶液中如有浓度为 c_a 的 a 物质和浓度为 c_b 的 b 物质存在,则测得的溶液的吸光度(A)为两物质的吸光度(A_a、A_b)之和。

$$A_{总}=A_a+A_b=K_a c_a l+K_b c_b l$$

(3)样品只是在一定低浓度范围内符合 L-B 定律。在此意义上说,吸收定律是一个有限的定律。由于在高浓度(通常>0.01M)时吸收成分(质点)之间的平均距离缩小到一定程度,邻近质点彼此的电荷分布都会相互受到影响,这种影响能改变它们对特定辐射的吸收能力。相互影响的程度取决于浓度,这个现象的存在致使吸光度与浓度之间的线性关系发生偏差。另外高浓度时,质点的折射率也会导致吸光度与浓度之间的线性关系发生偏差。为此测定时应注意浓度范围,通常浓度≤0.01M。

此外,还需注意溶剂、pH、放置时间以及温度等影响因素。

1.3.2 光谱的测定及其表示方法

1.3.2.1 溶剂的选择

紫外光谱的测定首先需选合适的溶剂,将试样溶解,选择溶剂的一般原则是:

(1)对试样有良好的溶解能力,不和被测组分发生化学反应。

(2)在测定波段范围内溶剂本身无明显吸收。

(3)溶剂的挥发性小、不易燃、无毒性及价格便宜。

溶剂的截止点:也称溶剂的紫外吸收波长极限(一般指紫外光通过 1 cm 宽的溶剂,吸光度 A 接近 0.1 时的波长)。指用此溶剂时的最低波长限度,即低于此波长时,溶剂将有吸收。常用溶剂的截止点见表 1.3。

表 1.3 常用溶剂的截止点

溶剂	λ(nm)	溶剂	λ(nm)	溶剂	λ(nm)
乙腈	190	正己烷	200	环己烷	205
甲醇	205	95%乙醇	205	水	205
异丙醇	210	异辛烷	200	乙醚	215
1,4-二氧六环	215	二氯甲烷	235	氯仿	245
四氯化碳	265	苯	280	丙酮	330

分光光度法要求高纯度的溶剂,例如“光谱纯”溶剂。

1.3.2.2 样品液的浓度

一般在 $10^{-5}\sim10^{-2}$M 范围为宜。

1.3.2.3 UV 谱的表示

横坐标 λ(nm),纵坐标 A、ε、$\log\varepsilon$、$T\%$(如图 1.4)。

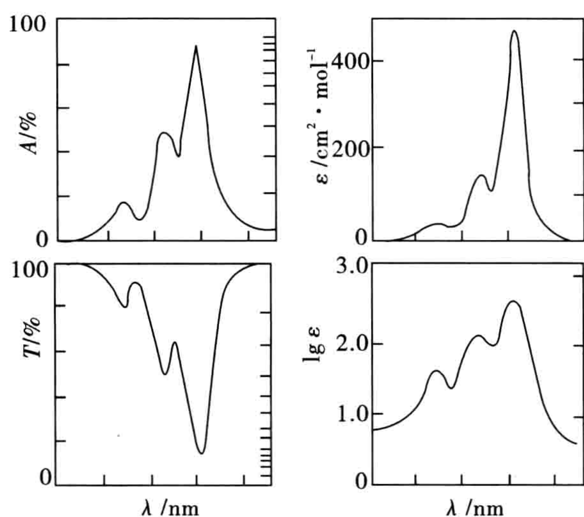


图 1.4　紫外光谱曲线的各种表示方法

A-λ 图中 λ_{max} 表示满足选择规则的最大跃迁。

UV 谱特征还可用文字符号表示。

例如芦丁 $\lambda_{maxEtoH}$(nm) 258 nm(logε4.37) 361 nm(logε4.29)

1.3.3　紫外光谱法几种常用术语

1.3.3.1　发色团(Chromophore)

指在近紫外及可见光区能产生吸收的基团,即能产生 π→π* 和 n→π* 跃迁的基团。例如:C═C,C═O,苯环,NO_2等基团。常见发色团的紫外吸收见表 1.4。

表 1.4　常见发色团的紫外吸收

发色团	化合物	溶剂	λ_{max}(nm)	ε_{max}	跃迁类型
C═C	己烯-1	庚烷	180	12500	π→π *
C≡C	丁炔-1	蒸气	172	4500	π→π *
C═O	乙醛	蒸气	289	12.5	n→π *
			182	10000	π→π *
	酮	环己烷	275	22	n→π *
			190	10000	π→π *
COOH	乙酸	乙醇	204	41	n→π *
COOR	乙酸乙酯	水	204	60	n→π *
COCl	乙酰氯	戊烷	240	34	n→π *

续表 1.4

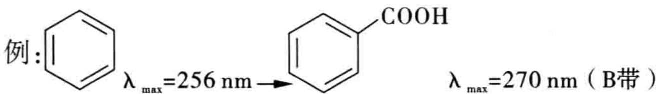
发色团	化合物	溶剂	λ_{max}(nm)	ε_{max}	跃迁类型
$CONH_2$	乙酰胺	甲醇	205	160	n→π *
NO_2	硝基甲烷	乙烷	279	15.8	n→π *
			202	4400	π→π *
—N=N—	偶氮甲烷	水	343	25	n→π *
			254	205	π→π *
苯环	苯	甲醇	203.5	7400	π→π *

1.3.3.2 助色团(Auxochrome)

本身是饱和基团,在 200 nm 以上无吸收,但当它与发色基团相连时,由于 p-π 共轭效应,能使 λ_{max}红移并增大其强度的基团。如:—OH、—OR、—X、—NH_2等含有未共用电子对的基团。

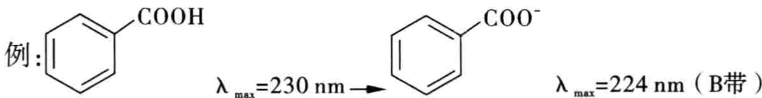
1.3.3.3 红移(bathochromic shift)

由取代基或溶剂效应引起的吸收峰向长波方向的移动。

例:

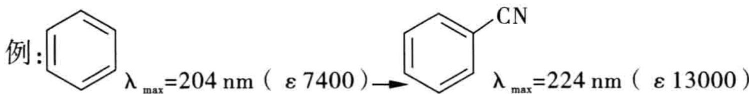
1.3.3.4 蓝移(Hypsochromic shift)

由取代基或溶剂效应引起的吸收峰向短波方向的移动。

例:

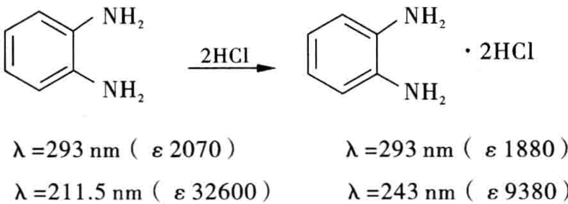
1.3.3.5 增色效应(Hyperchromic effect)

使吸收强度增加的效应。

例:

1.3.3.6 减色效应(Hypochromic effect)

使吸收强度减弱的效应。例如:



λ =293 nm (ε 2070)　　λ =293 nm (ε 1880)

λ =211.5 nm (ε 32600)　　λ =243 nm (ε 9380)

1.3.4 电子跃迁和所产生的吸收带

1.3.4.1 电子跃迁

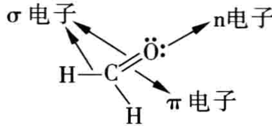
电子能级的跃迁主要是价电子吸收一定波长的电磁波发生的跃迁，有机化合物的电子根据在分子中成键的种类不同可分为三种：

(1)形成单键的 σ 电子；

(2)形成双键的 π 电子；

(3)分子中未共有的电子，或称非键电子，表示 n 电子，也称 p 电子。

例如甲醛分子中



根据分子轨道理论，分子中这三种电子能级高低次序(大致是分子轨道能级见图1.5)：

$$(\sigma)<(\pi)<(n)<(\pi^*)<(\sigma^*)$$

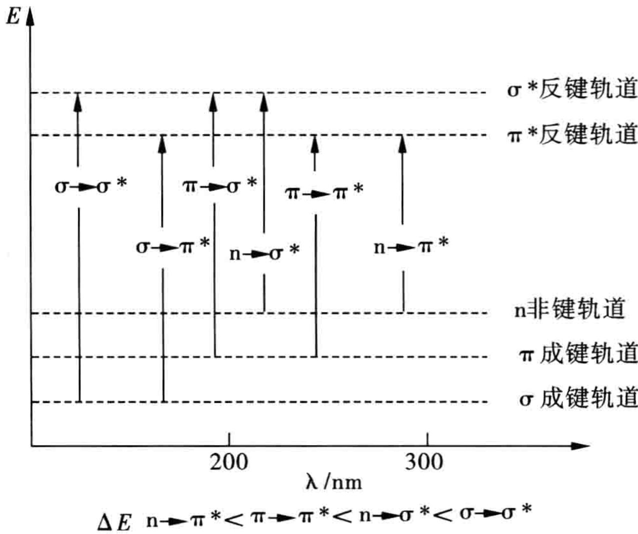


图 1.5 分子轨道能级图

σ、π 表示成键分子轨道；n 表示非键分子轨道；σ^*、π^* 表示反键分子轨道。σ 和 σ^* 轨道是由原来属于原子的 s 电子和 p_x 电子所构成的，π 和 π^* 轨道是由原来属于原子的 p_y 和 p_z 电子所构成的，n 轨道是由原子中未成键 p 电子所构成的。

各种类型的电子跃迁名称与相应的吸收区域见表 1.5。

表 1.5　各种类型的电子跃迁名称与相应的吸收区域

跃迁能级	吸收区域
$\sigma \to \sigma^*$	远紫外区
$\pi \to \pi^*$(共轭体系)	近紫外区至可见区
$n \to \pi^*$	>250 nm
$n \to \sigma^*$	远紫外区和近紫外区
跃迁能量很高,分子有离子化趋势	远紫外区

1.3.4.2　常见跃迁类型

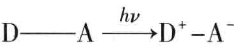
(1)$\sigma \to \sigma^*$跃迁:σ 键上的价电子由基态激发到激发态属于 $\sigma \to \sigma^*$ 跃迁。这种跃迁所需能量较大,一般吸收发生在低于 150 nm 的真空紫外区。饱和脂肪族化合物属于这种跃迁。例如甲烷 122 nm,乙烷 135 nm。因实际应用的紫外光谱区域为 200 ~ 400 nm,所以 $\sigma \to \sigma^*$ 跃迁在一般的紫外光谱中不能测出。唯有环丙烷的 $\sigma \to \sigma^*$ 跃迁在 190 nm,位于近紫外区的末端吸收。

(2)$n \to \sigma^*$ 跃迁:含有未共用电子对的基团,如—OH、—NH_2、—SH、—Cl、—Br、—I 等,它们的未共用电子对将产生 $n \to \sigma^*$ 跃迁。其能量比 $\sigma \to \sigma^*$ 跃迁的跃迁能量小,较小半径的杂原子(O、N)的 $n \to \sigma^*$ 吸收大多也发生在真空紫外区;而较大半径的杂原子(S、I)的 $n \to \sigma^*$ 跃迁位于近紫外区。如 CH_3CH_2SH 224 nm,C_4H_9I 257 nm,CH_3OH 183 nm。

(3)$n \to \pi^*$ 跃迁:含有 p-π 共轭的基团如—C =O、O =C—H、O =C—OH、O =C—NH_2、C =N—、—C ≡N 等,其特点是杂原子直接和双键相连。$n \to \pi^*$ 跃迁能级最小,所以该吸收带发生在近紫外及可见区,其特征是吸收强度弱,$\varepsilon_{max}<100$。此谱带对鉴定很有用处。例如醛、酮化合物是 $n \to \pi^*$ 跃迁在 270 ~ 290 nm。

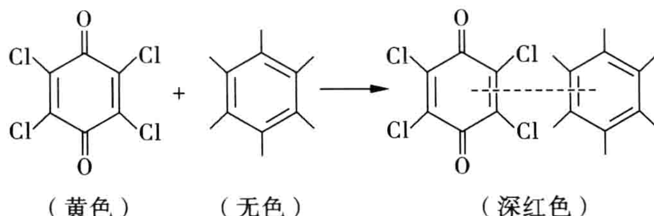
(4)$\pi \to \pi^*$ 跃迁:双键或叁键上 π 键的价电子吸收紫外线后将产生 $\pi \to \pi^*$ 跃迁。$\pi \to \pi^*$ 跃迁所需的能量比 $n \to \pi^*$ 大,但比 $n \to \sigma^*$ 小。例如,乙烯在 185 nm 处有吸收;乙炔在 173 nm 处有吸收。

还有两种电荷跃迁会产生紫外吸收谱带。此两种方式常见于无机化合物。一种是电荷转移跃迁,当分子形成络合物或分子内两个大 π 体系相互接近时,可发生电荷由一部分跃迁到另一部分而产生的电荷转移光谱(charge-transfer spectra)。即化合物吸收光能后发生的分子内电荷的重新分布。可用通式表示:

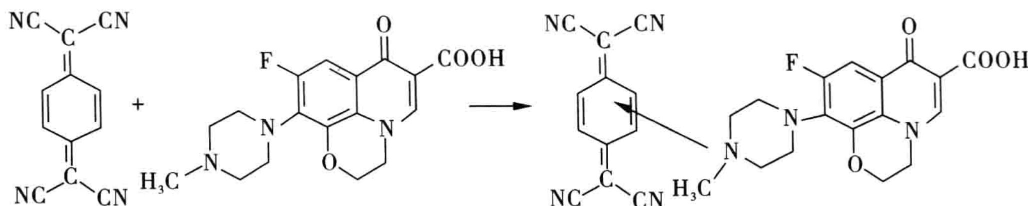


$$D—A \xrightarrow{h\nu} D^+-A^-$$

D—A 是络合物的两个 π 体系,D 是电子给予体,A 是电子接受体。如四氯苯醌(黄色)与六甲基苯(无色)混合形成深红色的络合物。



7,7,8,8-四氰基对二次甲基苯醌（TCNQ）是一个很强的平面型 π 电子受体，而氧氟沙星分子中的哌嗪基上的氮原子有一对孤对电子，可作为电子供体，与 TCNQ 形成 1∶1 的 n-π 型荷移络合物，其形成过程可表示如下：



另一种是配位体场吸收谱带：指过渡金属水合离子或过渡金属离子与显色剂（通常是有机化合物）所形成的络合物在外来辐射作用下，由于吸收了适当波长的可见光（有时是紫外光），D 电子跃迁从而获得相应的吸收光谱。

1.3.4.3　常见吸收带

（1）R 吸收带（R-bands）：含有 p-π 共轭的基团 $n\to\pi^*$ 跃迁产生的吸收带称为 R 吸收带，该带发生在近紫外及可见区，其特征是吸收强度弱，$\varepsilon_{max}<100$。并且随着溶剂的极性增强，它的最大吸收波长蓝移。

（2）K 吸收带（K-bands）：当分子中存在有 π-π 共轭结构时，能发生较强的 $\pi\to\pi^*$ 吸收带，称为 K 吸收带。这种吸收带也出现在含有发色基团的芳香族化合物中，例如苯乙烯、苯乙酮等。K 带的特征是 $\varepsilon_{max}>10000$，是一强吸收带。

由烯酮产生的 K 带和由多烯产生的 K 带的区别，可以通过观察在极性不同的溶剂中所作的紫外光谱来得到。多烯键的 K 带基本上与溶剂的极性无关，因为碳氢化合物的双键是非极性的。烯酮类的 K 带吸收波长则随着溶剂的极性增加而发生红移，同时吸收强度也随着增加。

（3）B 吸收带（Benzenoid bands）：芳环结构的特征谱带分为 B 吸收带和 E 吸收带两种。

B 带是芳环结构的特征吸收带，是由 $\pi\to\pi^*$ 跃迁引起的。B 带为一宽峰，并出现若干小峰或称精细结构。一般出现在 230～270 nm 之间，顶峰在 256 nm 左右，ε 值为 250 左右。B 带是芳环化合物的特征吸收，在溶液状态时或有官能团取代时精细结构消失。

（4）E 吸收带（Ethylenic bands）：E 带也是芳环结构的特征吸收带（见图 1.6），是由苯环上三个乙烯组成的环状共轭结构所引起的，为 $\pi\to\pi^*$ 引起。E 带又分 E_1 和 E_2 带。E_1 带出现在 180 nm 左右（ε 约为 6000），E_2 出现在 200 nm 附近（ε 约为 8000）。当芳环上有助色基团时，可使 E_2 带红移。

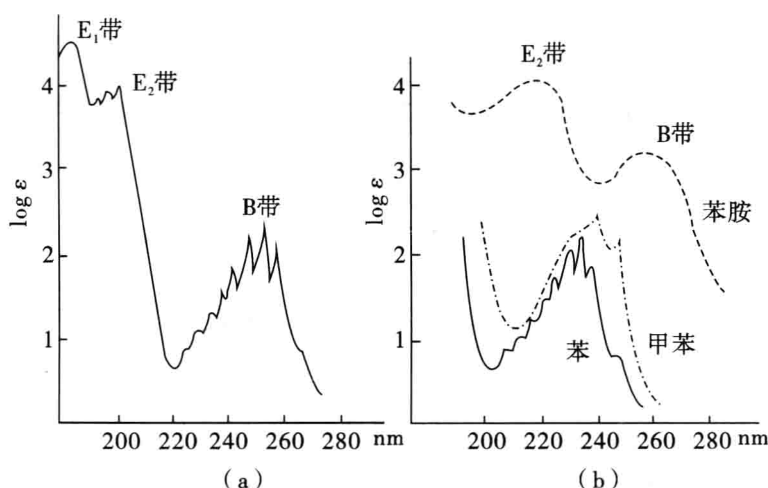


图 1.6 苯(a)及取代苯(b)在己烷中的紫外光谱

不同文献对苯吸收带命名不甚一致,有时也把 E_1 带、E_2 带、B 带叫作 180 带、200 带、256 带,应加以注意。

由以上分析可以看到,几乎所有有机分子的紫外-可见吸收都是由于 $n\to\pi^*$ 和 $\pi\to\pi^*$ 跃迁引起的。同时也可以看到,同一个发色团可能同时发生两种类型的跃迁,在光谱上分别出现相应的谱带。

例如以饱和酮的电子跃迁(见图 1.7),来说明 K 带和 R 带:

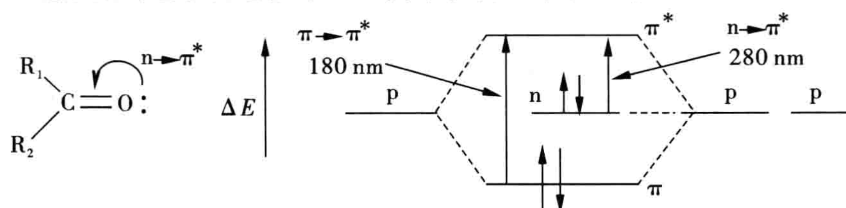


图 1.7 酮的电子跃迁图

1.3.4.4 谱带的强弱

原子和分子与电磁波相互作用,从一个能量状态跃迁到另一个能量状态要服从一定的规律。这些规律称为光谱选律,包括自旋选律、轨道选律和对称性选律。它们是由量子化学的理论来解释的。如果二能级间的跃迁根据选律是可能的,称为"允许跃迁";反之,不可能的称为"禁阻跃迁"。然而理论处理的近似性,禁阻跃迁在某些情况下实际上是可被观察的,只是吸收强度减弱,如 $n\to\pi^*$ 是禁阻跃迁,故 ε 值很小。一般来讲,允许的电子跃迁的吸收强度,其 ε 为 $10^4\sim10^5$;而被禁阻的跃迁,其 ε 小于 10^3 数量级。大体上述四种谱带可借其 ε 值加以区别:

R 带 ε 值约为 100(或小于 100);

B 带 ε 值为 250~3000;

E 带 ε 值为 2000～10000；

K 带 ε 值约为 10000（或大于 10000）。

一个吸收谱带的主要特征是它的位置及强度。吸收位置与辐射波长相对应，其能量与电子跃迁吸收的能量相等。

例如：乙酰苯的紫外吸收图（见图 1.8）。

羰基双键与苯环共轭：K 带强；苯的 E_2带与 K 带合并，红移；取代基使 B 带简化；氧上的孤对电子：R 带，跃迁禁阻，弱。

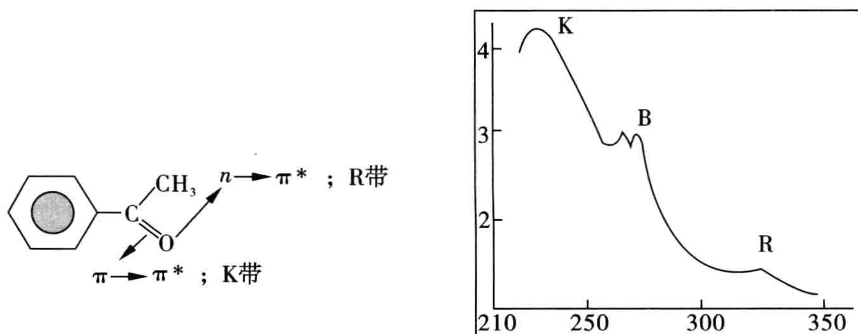


图 1.8 乙酰苯的电子跃迁及紫外光谱图

1.3.5 影响紫外吸收光谱的主要因素

1.3.5.1 结构因素（内部因素）

（1）取代基的影响　取代基不同，分子内电子环境不同，分子内不同的电子环境影响着轨道之间相互作用的程度，也即影响了电子跃迁时吸收电磁波能量的变化。

随着杂原子电负性的增大，要激发它们的电子需要更多的能量，因而其最大吸收波长逐渐减小。

例 1.3　CH_3—Cl　　173 nm

CH_3—Br $n \to \sigma^*$　　204 nm

CH_3—I　　259 nm

如果一个饱和化合物中含有多个杂原子，则它们的跃迁吸收谱带将随杂原子数的增多而移向长波长方向，这是由于这些杂原子的非键轨道发生重叠从而降低激发能的缘故。

例 1.4　CH_3—Cl　　173 nm

CH_2—Cl_2 $n \to \sigma^*$　　220 nm

CH—Cl_3　　237 nm

CCl_4　　257 nm

（2）共轭效应　共轭效应使 $\pi \to \pi^*$ 跃迁向长波方向移动（红移）（见图 1.9），共轭体系越大向长波方向移动越大，且 ε 增加亦越大。

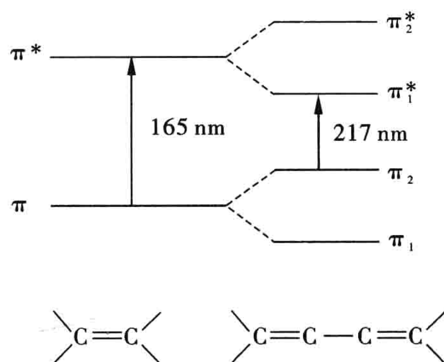
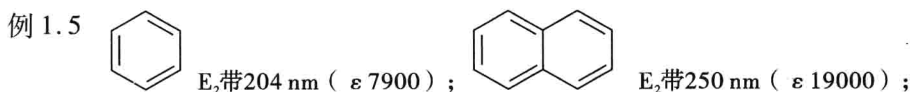
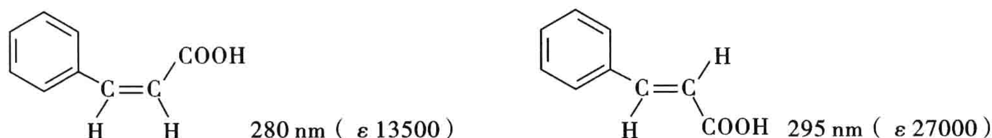


图 1.9　分子轨道能级图

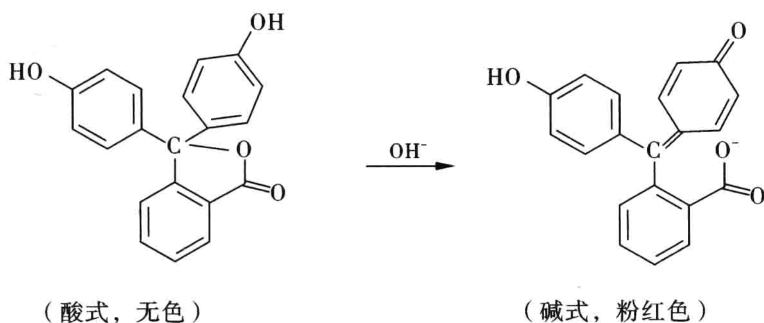
例 1.5



例 1.6　肉桂酸的顺反结构：



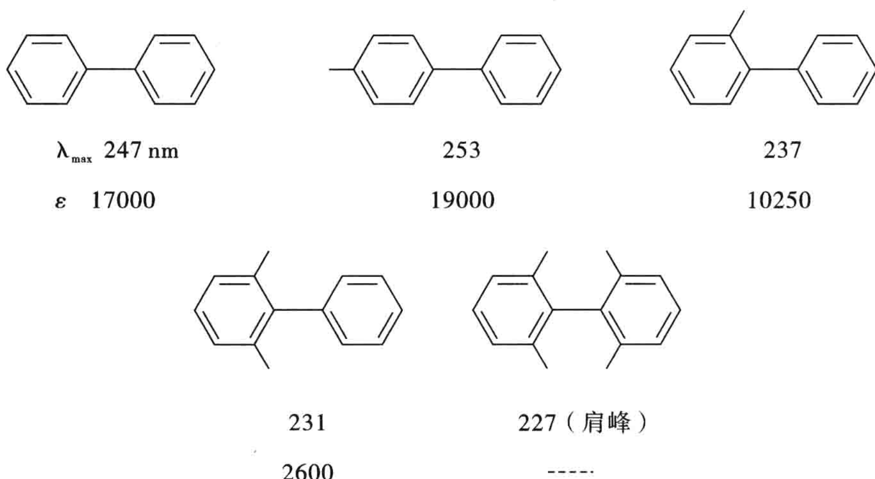
例 1.7　酚酞的酸式结构和碱式结构：



（酸式，无色）　　　　（碱式，粉红色）

在酸性溶液里，分子中只有一个苯环和一个羰基形成的共轭体系，其吸收带位于紫外光区；在碱性溶液中，整个酚酞阴离子构成一个大的共轭体系，其吸收带移入可见光区。

例 1.8　空间结构的影响（联苯）



(3)超共轭效应　甲基取代双键上的 H 以后，通过甲基的 C—H 键和 π 体系电子重叠引起的共轭效应，使 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁红移。

例 1.9　$H_2C{=}CH_2$(165 nm)　　$CH_3CH_2CH{=}CH(CH_2)_3CH_3$(185 nm)

例 1.10　联苯以及 2,2′-二甲基联苯以及 4,4′-二甲基联苯的紫外光谱图如图1.10所示。由于甲基的超共轭效应，4,4′-二甲基联苯的紫外吸收相对于联苯略有深色位移和增色效应。2,2′-二甲基联苯由于共轭程度的减小，使紫外吸收强度大为下降，并稍显示了苯环的精细结构。

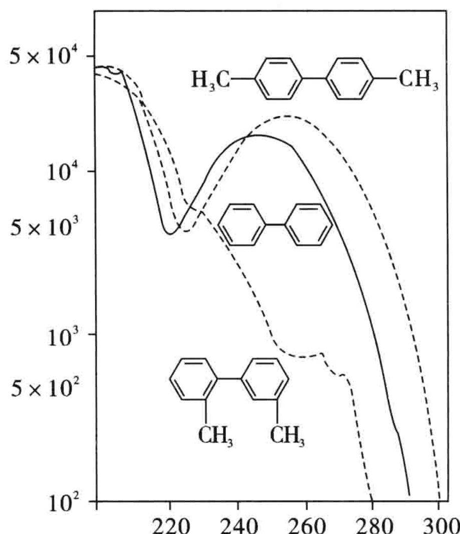


图 1.10　联苯类化合物的紫外光谱

从这一系列的例子说明，利用紫外光谱图有助于推断某些化合物取代基的位置。

1.3.5.2　**外部因素**

(1)温度：一般室温下(+20 ℃)，由于一系列相近的振动和转动能级跃迁的存在，而得到不可分辨的谱带。温度降低将减小振动或转动对吸收带的贡献，因此在某种程度上只呈现单峰式的电子跃迁。

(2)溶剂效应：溶剂对 λ_{max}、ε 都有影响，对 λ_{max} 影响较大。一般说来极性溶剂使 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁的吸收峰发生红移；而极性溶剂使 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁发生蓝移如图 1.11 所示。

π^* 轨道大于 π 轨道，所以在极性溶剂中 π^* 轨道能量降低得多，ΔE_1 大于 ΔE_2，因此 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁红移。而由于 n 电子能与极性溶剂形成氢键，其作用大于 π^* 轨道，因此 n 轨道能量降低得多，ΔE_3 小于 ΔE_4，所以 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁蓝移。

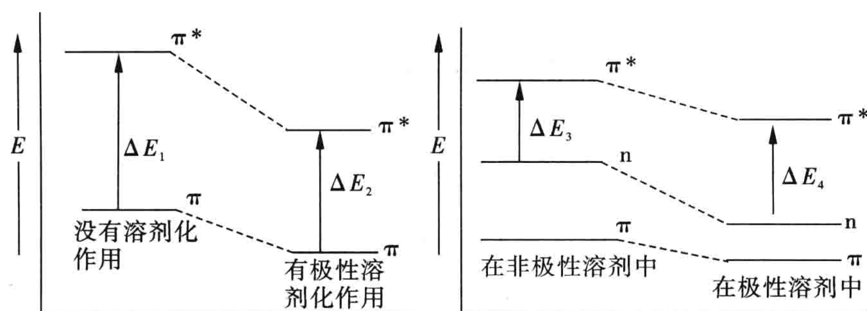


图 1.11　极性溶剂对电子跃迁影响示意图

例如：乙酰乙酸乙酯 $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ 在不同溶剂中的紫外光谱

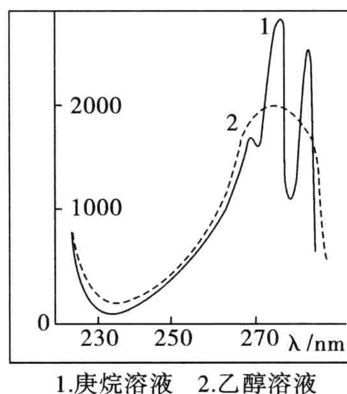
溶剂	水	己烷
λ_{max}	275 nm	245 nm
ε	20	18000

又如：丙酮的 R 带

己烷作溶剂：279 nm；水作溶剂：264.5 nm

此外，溶剂对吸收光谱的形状也会有所影响。最显著的效应是溶剂从非极性变到极性时图谱变得平滑，精细结构全部消失。苯酚在庚烷和乙醇中的图谱（见图 1.12）极为有力地证实了这一点。

UV 谱的精细结构在气相中表现得很完善，因为这时分子间的相互作用最小。即使在非极性溶剂中，由于溶质与溶剂分子间相互碰撞作用，精细结构也会大为降低。在极性溶剂中，因为溶质-溶剂是相互作用很强，以至使精细结构完全隐蔽。如图 1.13 所示 1,2,4,5-四唑在室温下不同环境中的吸收光谱。



1.庚烷溶液　2.乙醇溶液

图 1.12　苯酚在庚烷和乙醇中的紫外光谱图

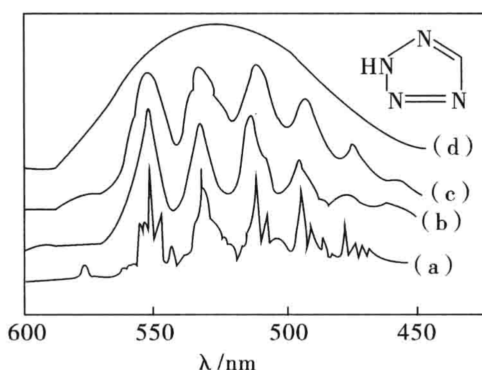


图 1.13　1,2,4,5-四唑的紫外光谱图

(a)室温，气态；(b)77K，异戊烷；(c)室温，在环己烷溶剂中；(d)室温，在水溶液中

1.4 各类有机化合物的紫外光谱

1.4.1 仅含有 σ 电子的化合物

这类化合物主要是饱和烷烃，其中 C—C、C—H 键结合非常牢固，它的 $\sigma \to \sigma^*$ 跃迁需较高的能量，其吸收发生在远紫外区。例如 CH_4 及 C_2H_6 的吸收分别在 125 nm 及 135 nm 处。因此常将正己烷等饱和烃作为 UV 光谱测定的溶剂使用。

1.4.2 含有杂原子的饱和化合物

这类化合物主要是饱和烃的取代衍生物。例如卤代烃、醇、硫醇、醚、胺等。其中除发生饱和烃的 $\sigma \to \sigma^*$ 跃迁外，还发生 $n \to \sigma^*$ 跃迁，它所需能量虽比 $\sigma \to \sigma^*$ 小，但仍比 $n \to \pi^*$，$\pi \to \pi^*$ 跃迁能量大，λ_{max} 仍大多落在远紫外区。只有硫化物、胺、溴化及碘化物在近紫外区可能有弱的吸收，见表 1.6。

表 1.6 某些含杂原子饱和化合物的 λ_{max}(nm)

杂原子	化合物	λ_{max}(nm)	ε_{max}
—Cl	CH_3Cl	173	200
—O	CH_3OH	184	150
—Br	CH_3Br	204	200
	$CH_3CH_2CH_2Br$	208	320
—I	CH_3I	259	365
	CH_2I_2	292	1320
	CHI_3	349	2170
—N—	CH_3NH_2	215	600
	$(CH_3)_3N$	227	820
—S—	$(CH_3)_2S$	210	1020
	$(C_2H_5)_2S$	215	1600
—S—S—(非环的)	$C_2H_5SSC_2H_5$	202	2100
(六元环的)	二硫四甲基	295	300
(五元环的)	二硫三甲基	334	160

1.4.3 含有 π 电子的化合物(非共轭)

1.4.3.1 分子中只含有单个或多个孤立的 π 键——烯烃及多烯烃

(1)直链烯烃：基本烯烃 $\pi \to \pi^*$ 跃迁，如 $CH_2{=}CH_2$ 发生在 165 nm，ε 约为 10000。如

分子引入助色基(—OH、—NH_2等),吸收峰将产生红移。多烯烃只是 ε 增大,而 λ_{max}基本不变。

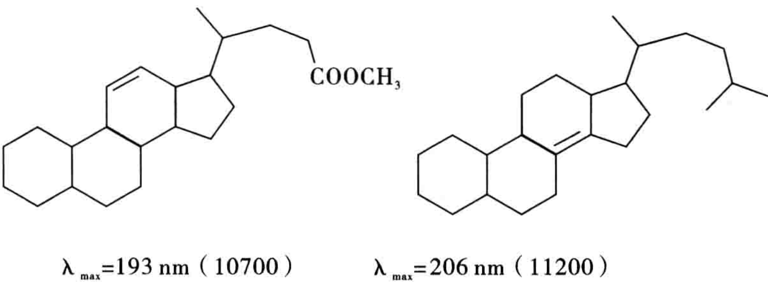
例如　1-己烯　　　　170 nm(10000)

　　　1,5-己二烯　　185 nm(20000)

(2)脂环烯烃:

例如　环己烯　　　　190 nm(7250)

脂环烯烃双键上联环越多,λ_{max}红移值越大。



λ_{max}=193 nm(10700)　　λ_{max}=206 nm(11200)

1.4.3.2　分子中含有发色基 C═O、N═N 等双键

分子中除有 σ、π 电子外,还有 n 电子,因此能发生 $\pi\to\pi^*$、$n\to\sigma^*$ 及 $n\to\pi^*$ 跃迁,后者一般落在近紫外区。

例如饱和醛、酮的 $\pi\to\pi^*$ 跃迁在 150 nm 附近;$n\to\sigma^*$ 在 190 nm 左右;$n\to\pi^*$ 所产生的 R 带,一般 在 270 ~ 300 nm。极性溶剂可以使 R 带产生蓝移。某些饱和的酮类和醛类化合物的 $n\to\pi^*$ 跃迁谱带的吸收特性列于表 1.7。由表 1.7 可见,在脂肪酮中引入较大的烷基,会使其 $n\to\pi^*$ 跃迁引起的吸收谱带的 λ_{max} 移向长波方向。

表 1.7　饱和醛类和酮类化合物的 $n\to\pi^*$ 跃迁吸收特性

化合物	λ_{max}(nm)	ε_{max}	溶 剂
丙 酮	279	13	异辛烷
甲乙酮	279	16	异辛烷
二异丁酮	288	24	异辛烷
六甲基丙酮	295	20	乙 醇
环戊酮	299	20	己 烷
环己酮	285	14	己 烷
乙 醛	290	17	异辛烷
丙 醛	292	21	异辛烷
异丁醛	290	16	己 烷

1.4.4 共轭分子

一般共轭分子的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收发生在近紫外区。

1.4.4.1 共轭多烯类

两个双键共轭时,π 键和 π 键形成新的大 π 键,形成新的能级中电子的最高占有轨道和最低空轨道(二者统称为前线轨道)的能量差减小,其吸收波长增大,移至近紫外区。分子中共轭体系越长,$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁 ΔE 越小,λ_{max}越大。当共轭数 $n \gg 5$ 时,K 带可移至可见区。见表 1.8 几种共轭多烯化合物的吸收特性。

表 1.8 几种共轭多烯化合物的吸收特性

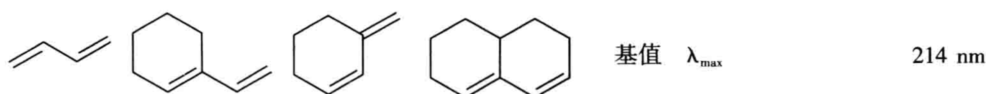
化合物	共轭双键数	λ_{max}(nm)	ε_{max}	颜色
乙 烯	1	195	5000	无
丁 二 烯	2	217	21000	无
己 三 烯	3	258	35000	无
二甲基辛四烯	4	296	52000	淡黄
癸 五 烯	5	335	118000	淡黄
二氢 δ 胡萝卜素	8	415	210000	橙黄
番茄红素	11	470	185000	红
去氢番茄红素	5	504	150000	紫

对一些共轭体系的 K 带吸收位置可进行计算,其计算值与实测值较为符合。这是由 Woodward 在 1941 年首先提出的,以后 Fieser 和 Scott 进行了修正。

共轭多烯类化合物 λ_{max}的计算:

Woodward-Fieser 规则 I 是共轭多烯类(2 ~4 个共轭双键体系)由很多实验数据总结出的经验规律(见表 1.9)。这些规律在解决有机化合物,特别是萜烯和甾体化合物的结构问题上十分有用。其过程是先从母体(发色团)得到一个最大吸收的基数,然后对连接在母体 π 电子体系上的不同取代基以及其他结构因素加以修正。

表 1.9　共轭烯及其衍生物的 Woodward-Fieser 规则 Ⅰ

非环或非同环共轭双烯母体		
	基值　λ_{max}	214 nm
同环双烯（）母体	基值　λ_{max}	253 nm
每延伸一个共轭双键	增值(nm)	+30
每增多一个环外双键		+5
在双键体系上每增加一个烷基或环烷基		+5
在双键体系上每增加一个极性基团	—OAc	0
	—OR	+6
	—Cl，Br	+5
	—SR	+30
	—NR_2	+60

应用 Woodward-Fieser 规则 Ⅰ 注意点：

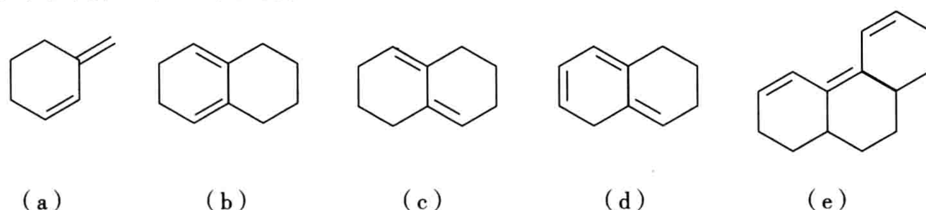
(1)规则不适用于交叉共轭(支链共轭)；也不适用于芳香体系。

(2)半环双烯(a)，环外双键中一个碳是构成环的成员，算一个环外双键。

(3)同环双烯(b)和异环双烯(c)，都应算两个环外双键。

(4)(d) 基值按同环二烯 253 nm 计算。

(5)(e)算两个环外双键。

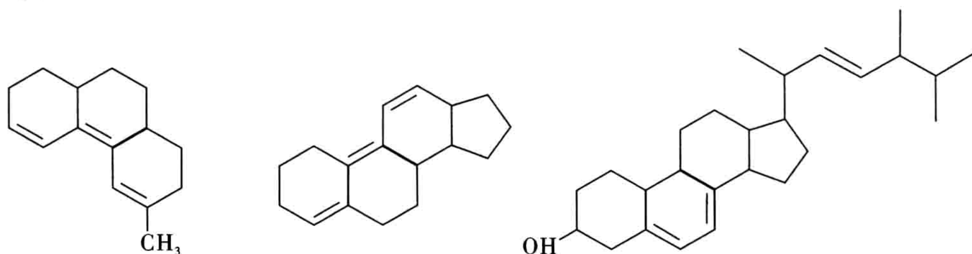


(a)　(b)　(c)　(d)　(e)

(6)规则中所指的同环二烯或异环二烯的环是指六元环，如为五元环和七元环，则五元环二烯与七元环二烯的吸收光谱的 λ_{max} 基本值分别为 228 nm 及 241 nm。

下面试举例说明 Woodward-Fieser 规则 Ⅰ 的应用。

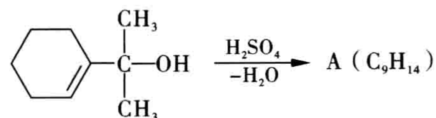
例 1.11



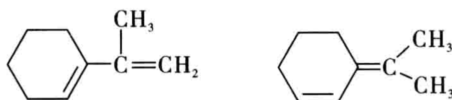
计算以上三种结构的 λ_{max}：

基值	214 nm	214 nm	253 nm
共轭双键	30	30	
环外双键	10(2×5)	15(3×5)	10(2×5)
烷基	25(5×5)	25(5×5)	20(4×5)
	279 nm	284 nm	283 nm
实测值	280 nm	280 nm	282 nm

例 1.12　对于下述反应，试利用紫外光谱推测 A 的结构。



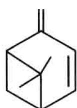
解　从反应式可知是一脱水反应，脱水产物可能是下面两种结构之一：



计算以上两种结构的 λ_{max}：

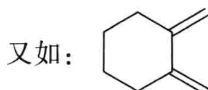
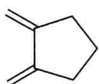
基值	214 nm	214 nm
环外双键	0	5
烷基	15(3×5)	20(4×5)
	229 nm	239 nm

实测值是 242 nm，所以 A 可能是第二种结构。

例 1.13 （特例）蒎烯 

计算值:229 nm;
实测值:245.5 nm。

由于两个环的张力,提高了电子基态的能量。

又如:  

计算值:234 nm　　计算值:234 nm
实测值:220 nm　　实测值:248 nm

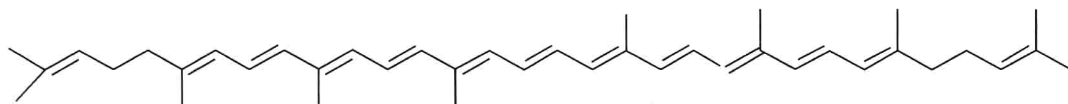
如果一个多烯分子中含有四个以上的共轭双键,则它们在己烷中的吸收光谱的 λ_{max} 值和 ε_{max} 值分别由下面两个式子决定(Fieser-Kuhns 规则):

$$\lambda_{max} = 114 + 5M + n(48.0-1.7n) - 16.5R_1 - 10R_2$$

$$\varepsilon_{max} = 1.74\times10^4 n$$

式中,M 是双键体系中烷基取代的数目;n 是共轭双键的数目;R_1 是具有桥环双键的环数;R_2 是具有环外双键的环数。

例 1.14 全反式番茄红素



$$\lambda_{max} = 114 + 5\times8 + 11(48.0-1.7\times11) - 16.5\times0 - 10\times0$$
$$=476.3\ \text{nm}$$
实测值:474 nm

1.4.4.2 α,β-不饱和羰基化合物

α,β-不饱和羰基化合物 UV 谱 200 nm 以上只出现 $n\rightarrow\pi^*$ 和 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁。例丁烯醛:$\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁 218 nm(ε 18000);$n\rightarrow\pi^*$ 跃迁 320 nm(弱)。而一般的醛酮:$\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁 190 nm(中强);$n\rightarrow\pi^*$ 跃迁 280 nm(弱)。

Woodward-Fieser 规则 Ⅱ 可计算 α,β-不饱和羰基化合物中 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁的 λ_{max}。见表 1.10。

表 1.10　计算 α,β 不饱和羰基化合物 λ_{max} Woodward-Fieser 规则 Ⅱ

非环或六元环 α,β 不饱和酮	基值　215 nm			
五元环 α,β 不饱和酮	基值　202 nm			
α,β 不饱和醛	基值　207 nm			
每延伸一个共轭双键(增值 nm)	+30			
存在一个环外双键(C ═C)(增值 nm)	+5			
双键同环共轭(增值 nm)	+39			
取代基(增值 nm)	α-	β-	γ-	δ-
烷基或环烷基	+10	+12	+18	+18
—OH	+35	+30	+30	+50
—OAc	+6	+6	+6	—
—OR	+30	+35	+17	+31
—SR	—	+85	—	—
$—NR_2$	—	+95	—	—
—Cl	+15	+12	—	—
—Br	+25	+30	—	—

应用 Woodward-Fieser 规则Ⅱ补充说明:

(1)规则Ⅱ只适于95%乙醇或甲醇作溶剂时的测定结果,若用其他溶剂,则必须进行溶剂校正。见表 1.11 溶剂校正因素表。

表 1.11　溶剂校正因素表

溶剂	甲醇	水	氯仿	二氧六环	乙醚	己烷	环己烷
λ_{max}测试值	0	-8	+5	+5	+7	+11	+11

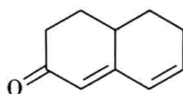
例如:$(CH_3)_2C═CHCOCH_3$

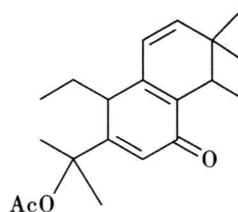
λ_{max}计算值:215 + 2×12 = 239 nm

甲醇溶剂中测得 λ_{max} = 237 nm,计算值与实测值接近。己烷溶剂中测得 λ_{max} = 230 nm。计算值与实测值误差较大,若加上己烷溶剂校正值(230 + 11 = 241 nm)后,计算值与实测值接近。

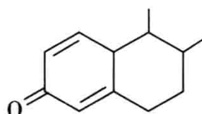
(2)当有两个可供选择的 α,β-不饱和羰基母体时,应优先选择计算最大吸收波长较大的一条路线,且另一路线不参与计算。

(3)羰基不算环外双键。

例 1.15 

例 1.16 

	例 1.15	例 1.16
基值：	215 nm	215 nm
α-R	0	10
β-R	12	12
δ-R	18	18
延长共轭	30	30
环外双键	5	0
同环二烯	0	39
计算值：	280 nm	324 nm
实测值：	279 nm	324 nm

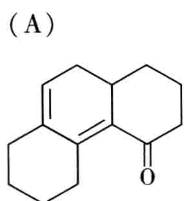
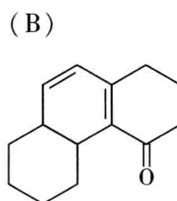
例 1.17 

路线 1：	路线 2：
215	215
12	24(2×12)
0	5
227 nm	244 nm

实测值:245 nm,所以应优先选择计算最大吸收波长较大的一条路线,且另一路线不参与计算。

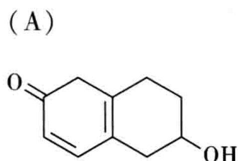
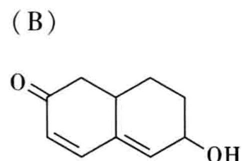
例 1.18　某一化合物可能有下列两种结构(A 和 B),经绘制其紫外光谱,在乙醇中最大吸收波长为 352 nm,试通过计算来确定哪一种结构的可能性大?



	(A)	(B)
		
基值:	215	215
同环二烯	39	39
α-R	10	10
β-R	12	12
γ-R	18	0
δ-R	18	18
延长共轭	30	30
环外双键	15(3×5)	0
	357 nm	324 nm

因此该化合物的可能结构是 A。

例 1.19　下列两种化合物利用紫外光谱是否能区别?

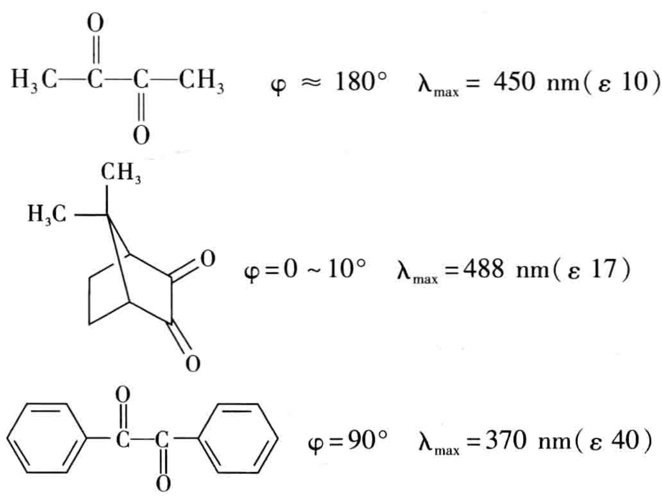
	(A)	(B)
		
基值:	215	215
同环二烯	39	0
γ-R	18	18
δ-R	18×2	18
延长共轭	30	30
环外双键	0	5
	338 nm	286 nm

二者最大吸收波长相差 52 nm,所以可以用紫外光谱加以区别。

α -二酮和 β-二酮类:α -二酮除有羰基化合物特有的 R 带外(270 nm 左右),由于

两个羰基的相互作用，在450～500 nm处（ε 10～30）出现新的吸收带，某些化合物产生黄色。最大吸收波长的大小，很大程度依赖于两个羰基之间的夹角 φ，实验结果表明 φ 在接近0°和180°时 λ_{max} 值大于 φ 接近90°时的 λ_{max}。

例1.20

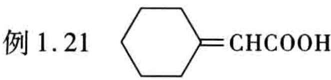
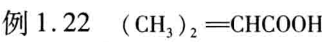


1.4.4.3 α,β-不饱和羧酸和酯类

α,β-不饱和羧酸和酯类的 λ_{max} 与取代基的位置和类型有关，也具有加和性。见表1.12（Nielsen规则）。

表1.12 α,β-不饱和羧酸和酯类的Nielsen规则

α或β-位烷基单取代	基值	208 nm
α,β-或β,β-位烷基双取代	基值	217 nm
α,β,β-位烷基叁取代	基值	225 nm
环外双键		+5 nm
双键在五元或七元环内		+5 nm
延长一个共轭双键		+30 nm
γ-位或δ-位烷基取代		+18 nm
α-位 OCH_3、OH、Br、Cl		+15～20 nm
β-位 OCH_3、OR		+30 nm
β-位 $N(CH_3)_2$		+60 nm

例 1.21  例 1.22 

	例 1.21	例 1.22
基值:	217	217
β-OR	0	0
环外双键	5	0
	222 nm	217 nm
实测值:	220 nm	216 nm

1.4.5 芳香族有机化合物

最简单的芳香族有机化合物是苯。苯在紫外区由 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁产生三个吸收峰：184 nm(ε 50000 平滑)；203.5 nm(ε 7000 有细微结构)；256 nm(ε 200 此带有明显的振-转细微结构，且此带对溶剂敏感，此特征用于识别芳香环)。见图 1.6 苯的紫外光谱。

取代基将影响苯的电子分布，使吸收带向长波方向移动，强度增强，细微结构渐趋不明显或完全消失。影响的大小，与取代基的电性和空间位阻有关。

1.4.5.1 单取代苯

(1)烷基苯：烷基无孤电子对，但它的超共轭效应使 B 吸收带略有红移，对 E 吸收带效应不明显。见表 1.13 多取代烷基苯紫外吸收光谱数据。

表 1.13 多取代烷基苯紫外吸收光谱数据(B 带)

化合物	λ_{max}(nm)	λ_{max}(nm)(和苯比较)	ε_{max}	ε_{max}(和苯比较)
苯	256	0	200	0
甲苯	261	+5	300	+100
间二甲苯	262.6	+6.6	300	+100
1,3,5-三甲苯	266	+10	305	+10.5
六甲基苯	272	+16	300	+100

CH_2的“隔离效应”：苯环上连有—CH_2OH、—$(CH_2)_nOH$、—CH_2NH_2的化合物 UV 谱与甲苯类似；同样苯环上连有—$CH_2C_6H_5$、—CH_2CHO、—$CH_2CH=CH_2$等取代基时，生色团被 CH_2隔开而不能和苯环形成共轭体系，因此紫外吸收并不发生红移。CH_2的这种作用称为“隔离效应”。这样的化合物的紫外吸收是苯环与另外生色团吸收的叠加，即紫外吸收具有加和性。

（2）助色团在苯环上取代的衍生物　助色团有孤电子对，它能与苯环电子共轭，所以助色团在苯环上的取代使 B 带、E 带均红移，B 带被强化，同时精细结构消失。见表1.14 助色基取代苯的吸收波长及吸收强度。

表 1.14　助色基取代苯的吸收波长及吸收强度

助色基	K 带 λ_{max}(nm)	ε_{max}	B 带 λ_{max}(nm)	ε_{max}	溶 剂
H	203.5	7900	256	200	
Cl	210.0	7500	264	205	乙醇
Br	210.0	7900	261	192	乙醇
I	207.0	7000	257	700	—
NH_2	230.0	8600	280	1430	水
$+NH_3$	203.0	7500	254	160	碱的水溶液
OH	210.5	6200	270	1450	水
O—	235.0	9400	287	2600	碱的水溶液
SH	236.0	10000	269	700	水
OCH_3	217.0	6400	269	7480	水

酸碱效应：苯酚、苯胺等本身具有酸碱性的化合物在酸性、碱性介质中，λ_{max}向不同方向移动。在碱性溶液中，苯酚转化为苯氧负离子，助色效应增强，较苯酚 λ_{max}红移，加入盐酸又恢复到苯酚的吸收带，见图 1.14 苯酚的紫外光谱。在酸性溶液中，苯胺分子中氨基以胺离子存在，p-π 共轭消失，较苯胺 λ_{max}蓝移，加碱又恢复苯胺的紫外吸收带。

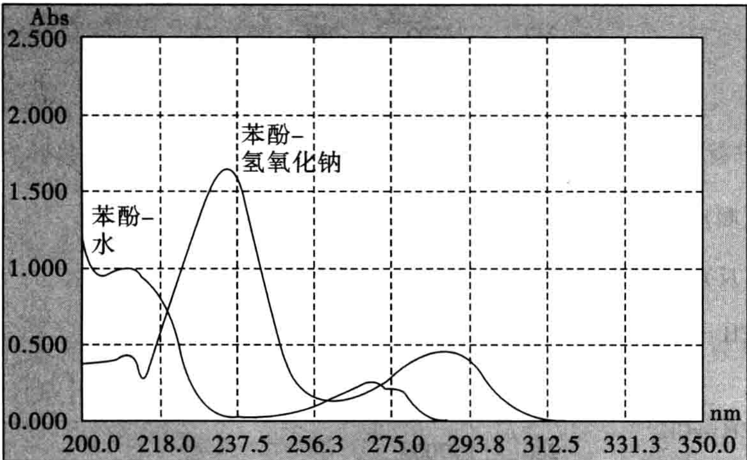


图 1.14　苯酚在水相和氢氧化钠溶液中的紫外光谱

因此，具有酸、碱性的化合物，可利用其在不同酸性介质中紫外吸收光谱 λ_{max} 的变化，来判断芳环上是否具有 OH、NH_2 或 COOH 等基团。

(3)生色团在苯环上取代的衍生物　使 B 带产生强烈的红移且在 200 ~ 250 nm 之间出现一个 K 带(10000)，有时 B 带淹没在 K 带之中。见表 1.15 苯环上连有生色基的紫外吸收带。

表 1.15　苯环上连有生色基的紫外吸收带

取代基	K 带		B 带		R 带		溶剂
	λ_{max}(nm)	ε_{max}	λ_{max}(nm)	ε_{max}	λ_{max}(nm)	ε_{max}	
—H	203.5	7900	256	200			
—CH =CH_2	244	12000	282	450			醇
—C≡CH	236	12500	278	650			己烷
—CHO	244	15000	280	1500	328	20	醇
—$COCH_3$	240	13000	278	1100	319	50	醇
—COOH	230	10000	270	800	—	—	水
—COO—	224	8700	268	560			水或醇
—COPh	252	20000	—	—	32.5	180	醇
—COOPh	232	16300	—	—	—	—	乙醇
—C≡N	224	13000	271	1000	—	—	水
—NO_2	252	10000	280	1000	330	125	环己烷
—SO_2—CH_3	217	6700	264	977	—	—	—
—SO—Ph	232	14000	262	2400	—	—	醇
—Ph	246	20000	被淹没	—	—	—	醇
—CH =CHPh(顺)	283	12300	被淹没	—	—	—	醇
—CH =CHPh(反)	295	25000	被淹没	—	—	—	醇
—CH =CH—CH =CH_2 (顺)	268	18500	—	—	—	—	异辛烷
—CH =CH—CH =CH_2 (反)	280	27000	—	—	—	—	异辛烷

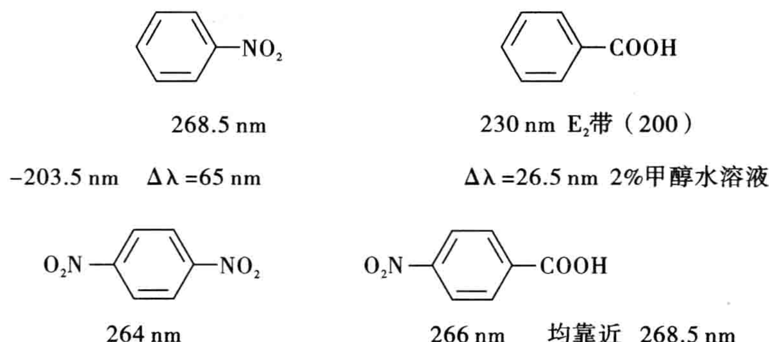
1.4.5.2　双取代苯

双取代苯 UV 谱与两个取代基的种类以及它们在苯环上取代位置有关。不论给电子取代基或吸电子取代基，一般都使苯环吸收波长移向长波方向。

(1)两取代基互为对位时

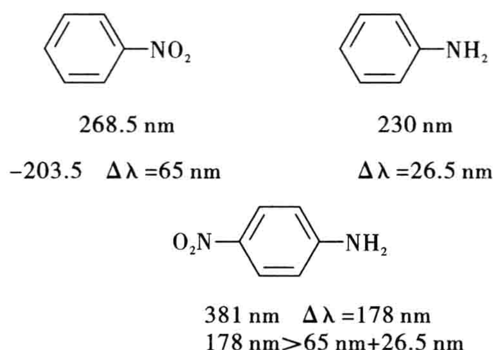
1)两取代基属同种类型取代基：λ_{max}与以这两个取代基分别构成的单取代基中λ_{max}较大者靠近。

例 1.23



2)两取代基分属不同类型的取代基：λ_{max}移动通常大于由两个取代基单独取代时所引起的λ_{max}移动的总和。

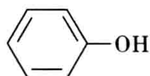
例 1.24

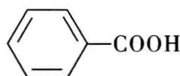


这是由于"共振效应"，电子非定域性增大，激发能随之大减，因而红移较大。



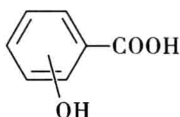
(2)两取代基互为邻位和间位时，不论其分属类型，所引起的λ_{max}的移动大致等于由两个取代基单独取代时所引起的λ_{max}移动的总和。

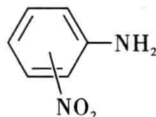
例 1.25 



210.5 nm　　　　230 nm

$\Delta\lambda$ =7.0 nm　　　　$\Delta\lambda$ =26.5 nm





邻: 237 nm(9000)　　　　邻: 280 nm(5400)
间: 237.5 nm(7500)　　　　间: 283 nm(4800)
对: 255 nm(13900)　　　　对: 381 nm(13500)

上述所归纳的几条仅适用于二取代苯的紫外吸收位置的估算，在具体进行结构推断时应对比模型化合物。

R—C_6H_4—COX 型衍生物，其紫外吸收的 λ_{max} 可用 Scott 规则进行计算，见表 1.16 计算 R—C_6H_4—COX 型的化合物 λ_{max} 的参数表。

表 1.16　计算 R—C_6H_4—COX 型的化合物 λ_{max} 的参数

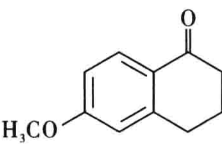
X=H	基值:250 nm		
X=R 或环	基值:246 nm		
X=OH、OR	基值:230 nm		
取代基(增值 nm)	邻位	间位	对位
烷基或环残基	+3	+3	+10
OH、OCH_3、OR	+7	+7	+25
O^-	+11	+20	+78*
Cl	0	0	+10
Br	+2	+2	+15
NH_2	+13	+13	+58
NHAc	+20	+20	+45
$NHCH_3$			+73
$N(CH_3)_2$	+20	+20	+85

* 若空间平面受阻，此值将明显减小。

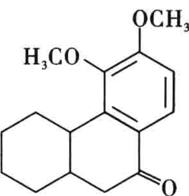
注意:Scott 规则不能用于测 2, 6-二取代的羰基化合物的 λ_{max}，由于位阻影响了羰基与苯环的共轭所需的共平面性，使之不符合该规则。例如在 2, 4, 6-三甲基苯乙酮中，按 Scott 规则计算 λ_{max} 应为 262 nm，但实际测量 λ_{max} 为 242 nm，这显然是三个甲基的空间效

应减少了苯环与羰基的有效共轭。

例 1.26　6-甲氧基萘满酮



例 1.27　3，4-二甲氧基-10-氧-八氢化菲



	例 1.26	例 1.27
基值：	246	246
o-R	3	3
m-OR	0	7
p-OR	25	25
	274 nm	281 nm
实测值	276 nm	278 nm

1.4.5.3　**稠环芳香烃**

稠环芳香烃具有两个或两个以上共轭的苯环，因而在更长的波长处呈现吸收。显而易见，共轭的苯环数目越多，共轭体系越大，λ_{max}值越大，吸收强度也增大。苯、萘、蒽、菲及并四苯的紫外吸收光谱见图 1.15。

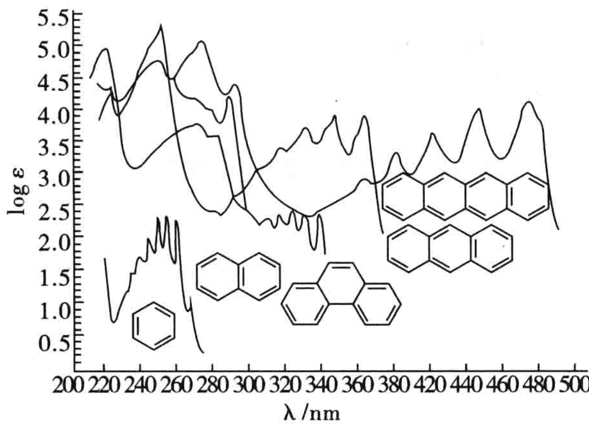


图 1.15　苯、萘、蒽、菲及并四苯的紫外吸收光谱

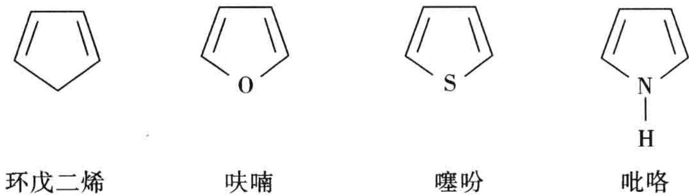
萘、蒽这类稠环化合物是线性排列，另外一种稠环是角式排列。如菲、苯并菲、苯并蒽等。角式排列的菲较线性排列的蒽 E_1 带吸收强度明显减弱，E_2 带 λ_{max} 明显蓝移。苯并

菲和苯并蒽化合物，由于分子弯曲程度增加，较相应的并四苯，E_2带 λ_{max}均略向蓝移。

1.4.5.4 杂环化合物

某些氧杂五元或六元环饱和化合物（如四氢呋喃、四氢吡喃、二氧杂环己烷）的吸收带与五环醚类似，均在 200 nm 以下。同样，某些氮杂饱和化合物，例如吡咯烷、哌啶、哌嗪等呈现的吸收光谱与相应的五环化合物类似。只有不饱和杂环化合物的吸收光谱落于近紫外光区。

五元环不饱和杂环化合物：



呋喃、噻吩、吡咯和苯环一样具有芳香性，但紫外光谱和苯不很相似，而和环戊二烯很相似。与苯光谱相似性呋喃 < 吡咯 < 噻吩，这可能是硫具有与碳相近似的电负性，以至于与相应的氧和氮比较而言，硫原子与二烯体系的 π 电子之间的共轭作用更完全，所以实现 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需要的能量较低，吸收波长也就较长。另外由于五元环不饱和杂环化合物分子中杂原子（O，N，S）上未成键电子对参与了芳环共轭，故这类化合物常不显示 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收带。

六元环不饱和杂环化合物：



三者的图谱分别类似于苯、萘和蒽。

杂芳环的紫外吸收特性见表 1.17。

表 1.17　杂芳环的紫外吸收特性（nm）

化合物	λ_{max}	ε	λ_{max}	ε	λ_{max}	E	溶剂
苯	184	6800	204	8800	256	250	己烷
呋喃	207	9100					环己烷
吡咯	208	7700					己烷
噻吩	231	76100					环己烷
吡啶	198	6000	251	2000	270	450	己烷
喹啉	226	34000	281	3600	308	3850	甲醇

1.5 紫外光谱仪

1.5.1 紫外光谱仪发展史简介

紫外光谱的发展历史悠久。从19世纪50年代经典目视比色法开始，拉开了分光光度法的序幕。1852年Beer定律的出现，为分光光度法奠定了理论基础。20世纪30年代光电效应的发现，使第一台可见分光光度计的产生成为可能。1941年，世界上第一台商品分光光度计问世。随着以后单色器材料的不断改进，分光光度计的测量由可见光区扩展到紫外区和红外区。到了20世纪60年代，计算机的出现使仪器分析的发展都有了质的飞跃，由紫外分光光度计发展为自动式的紫外光谱仪。

1.5.2 紫外光谱仪基本结构

通用的紫外光谱仪结构大致由光源、单色器、吸收池及检测器等组成。图1.16为紫外-可见分光光度计方框图。

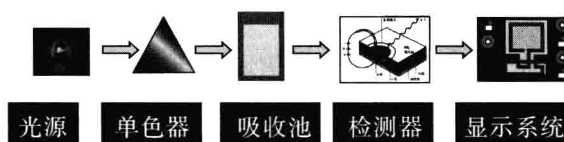


图1.16 紫外-可见分光光度计方框图

下面对仪器的主要部件作进一步讨论：

1.5.2.1 光源

光源(辐射源)指的是发光的物体。理想的光源应能提供连续辐射，即它的光谱应包括光谱区内所有波长的光，光的强度还必须足够大，并且在整个光谱区内其强度不应随波长有明显的变化，还应有较长的使用寿命。这种理想的光源实际上并不存在，几乎所有光源的光强都随波长而变。紫外-可见分光光度计常用的光源分为自发辐射和受激辐射两大类。

自发辐射光源又分为热光源和气体放电光源两类。常用的热光源包括钨丝灯和碘钨灯；常用的气体放电光源包括氢灯或氘灯。受激辐射光源(例如氩离子激光器)具有单色性好，谱线强度大，方向性佳，相干性强，是一种理想的单色光源。

可见光的连续光谱由钨丝灯或碘钨灯发射，其光谱范围为350～2500 nm。碘钨灯和钨灯相比具有更大的发光强度和更长的使用寿命，在近代紫外-可见分光光度计中广泛用它做可见光谱区光源。紫外区由氢灯或氘灯发射，其范围165～360 nm，石英灯管内充满低压的氢或氘气体，对插入管内的一对电极施以一定电压的脉冲后，它即激发气体分子而发出连续的紫外光谱(即H_2在低压电流放电时受激离解为氢原子而释放出紫外光子)。但当λ>360 nm时，氢灯还会产生叠加在连续光谱之上的其他辐射，所以工作

区λ<360 nm。

1.5.2.2 单色器

单色器是将来自光源的混合光分解为不同波长单色光并能随意改变波长的装置。通常由入射狭缝、单色元件(棱镜或光栅)、出射狭缝等组成。入射狭缝起着限制杂散光进入的作用;单色元件可以把混合光分解为单色光;出射狭缝起着把额定波长的光射出单色器的作用。转动棱镜或光栅的波长盘,可以改变单色器出射光束的波长;改变进出口狭缝宽度,可以改变出射光束的带宽和单色光的纯度。

单色元件发展的主要趋势是以价格低廉、色散均匀的光栅逐渐代替棱镜,并且越来越多地采用激光全息技术制成的全息光栅;在单色器设计上,采用棱镜-光栅或光栅-光栅双色散型单色器系统,从而进一步减少杂散光的干扰,并提高了光谱的分辨率。如日立 U-3400 分光光度计,采用棱镜-光栅双单色器,杂散光降至 0.0001% 以下,吸光度为 6 时仍能保持良好的线性。

1.5.2.3 吸收池

由样品池和参比池组成。吸收池主要有石英池和玻璃池两种,在紫外区必须采用石英池。

1.5.2.4 检测器

常用的光电元件有光电池、光电管、光电倍增管,而以后者灵敏度最高,不易疲劳,故目前多采用这一种。它等于起到光电二极管和电子倍增放大器的双重作用。最后产生的强的脉动电信号,经放大器、信号平衡比较系统,最后送入自动记录器,得A-λ曲线。

紫外-可见分光光度计发展的初期,采用光电池或光电管作检测器,20 世纪 60 ~ 70 年代发展起来的自动记录式分光光度计,多用光电倍增管作检测器,灵敏度有了很大提高,特别是对低吸收测量极为有效。20 世纪 70 年代问世的硅光电二极管阵列检测器,近年来应用于分光光度做多波长检测,可进行快速扫描,全波段扫描可在 2 s 内完成。二极管阵列检测器是由一个个光电二极管紧密排列组成,仪器不再按波长进行扫描,而是光束经分光后直接照在紧密排列的二极管阵列上,每个二极管测量光谱中的一个窄带,因而紫外光谱的测定在瞬间同时完成。这特别适合于快速、动态过程的检测,现在已成为 HPLC 的常规检测器之一,并且也成为追踪化学反应和快速反应动力学研究的重要工具。

1.5.3 紫外光谱仪基本类型

紫外光谱仪根据在测量过程中同时提供的波长数可分为单波长分光光度计和双波长分光光度计;根据光度学和记录系统的不同,又可分为单光束手动式和双光束自动记录式分光光度计。图 1.17 表示单光束、双光束和双波长分光光度计的方框图。

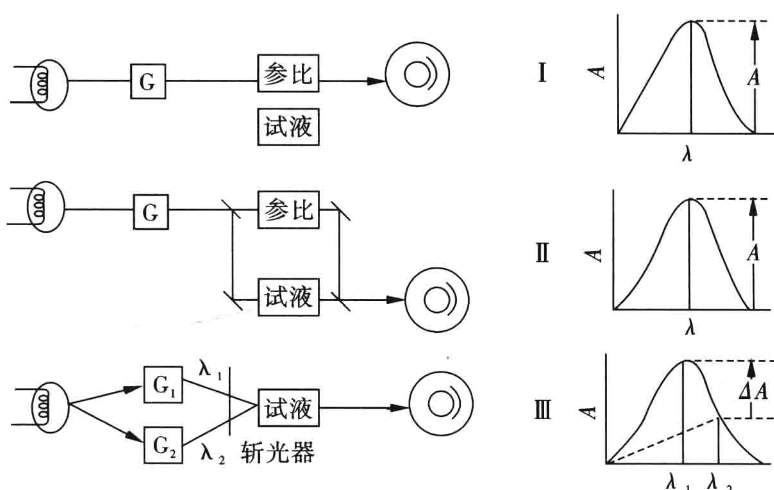


图 1.17 单光束(Ⅰ)、双光束(Ⅱ)、双波长(Ⅲ)分光光度计的方框图

1.6 紫外光谱的解析和应用

1.6.1 UV 谱在定性分析上的应用

UV 应用于有机化合物的结构鉴定,其"指纹作用"虽不及红外光谱,但在定性工作中 UV 仍可作为其他波谱的一个重要补充。由于在波谱仪器中,紫外分光光度计是最价廉,也是最普及的仪器,且测定用样少(μg/ml)、速度快,因此应尽量用 UV 数据来解决结构分析上的问题。一般在定性分析中 UV 谱可提供化合物下述几方面的信息。

1.6.1.1 官能团及大致结构的判求

UV 谱反映出分子中发色团及助色团的关系。在无其他补充信息的情况下,仅依 UV 谱可对化合物分子骨架做出以下初步的推断(此五点仅作为分析的起点):

(1)化合物在 215 ~ 800 nm 之间无吸收,它就不可能含有共轭链烯、α,β-不饱和羰基、芳香基等发色基团,可能是烷烃、卤代烃(Cl、F)、饱和醇、醚、腈、孤立 C ═C 等类型化合物。

(2)在 210 ~ 250 nm 有强吸收(ε>10000),则表明 K 带的存在。其很可能是有两个双键的共轭体系,如共轭二烯或 α,β-不饱和羰基化合物(二者可利用溶剂效应来区别)。

(3)若在 260 nm、300 nm、330 nm 附近有强吸收带,则相应于有三个、四个、五个共轭双键。若化合物本身有颜色,则所含共轭双键数应在五个以上。若高强度吸收具有明显的精细结构,说明稠环芳烃、稠环杂芳烃或其衍生物的存在。

(4)若在 230 ~ 270 nm 波长区有中强吸收带(ε 200 ~ 1000),有时有精细结构,则可能是苯环。苯环被取代,尤其是形成大共轭体系后,吸收波长显著红移,ε 增强。

例:IR 判断某化合物分子中有苯环、硝基,判断二者是否相连。

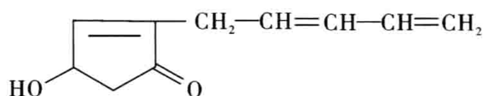
测其在己烷中的最大吸收波长在 257 nm(ε237),且有精细结构,属 B 带,和未取代

的苯环相似，则可判断硝基和苯环未相连。

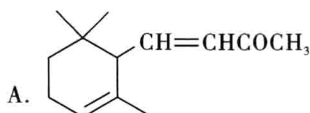
（5）在 200～250 nm 无吸收，但在 275～340 nm 有弱（ε10－100）吸收，通常表示 n→π* 跃迁，可能的基团是未共轭的 C ═O、C ═N、N ═N。290 nm 有弱吸收预示醛的存在；280 nm 弱吸收预示酮的存在；羧酸及酰胺等由于杂原子的推电子效应，使 n→π* 的吸收波长小于 250 nm。

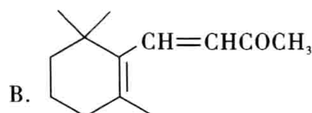
1.6.1.2 利用模型化合物来确定结构式

例 1.28 除虫菊结构的确定。从除虫菊中可提出除虫菊醇酮，用化学方法知道它含有一个酮羰基、一个羟基、一个五元环、三个 C ═C 键，但不能确定它们的相对位置。通过紫外分析，发现它在 227 nm 有一吸收峰（ε 28700），加氢后（生成四氢除虫菊醇酮）的吸收波长（232 nm）几乎不变，但是吸光度（ε 11600）减弱了。而加氢前后都含有 α，β－不饱和酮。其红外光谱也证实它们是五元环的 α，β－不饱和酮。通过红外光谱确证加氢前均包含有 α，β－不饱和酮，根据加氢前后的差减光谱（即 b － a ＝ c）为 λ_{max} ＝223 nm（ε 18000）。从差减光谱的 λ_{max} 值可以推定加氢前有两个独立的共轭体系，加氢后一个共轭体系被破坏，但吸收峰在 230 nm 左右的共轭体系未被破坏。故可推断除虫菊的结构式如下：



例 1.29 确定紫罗兰酮 α，β－异构体的结构。已知紫罗兰酮的两种异构体结构如下。并测得 α－异构体 228 nm（14000）；β－异构体 296 nm（11000）。

A. 

B. 

基值：	215	215
	12	0
	0	
	1	
	2	54（3＊18）
0	30	
	227 nm	299 nm

所以，α－异构体为结构 A；β－异构体为结构 B。

例 1.30 水合氯醛的结构确定：三氯乙醛在水中是以水合物 $CCl_3CH(OH)_2$ 结构存在，还是以 $CCl_3CHO \cdot H_2O$ 结构存在？

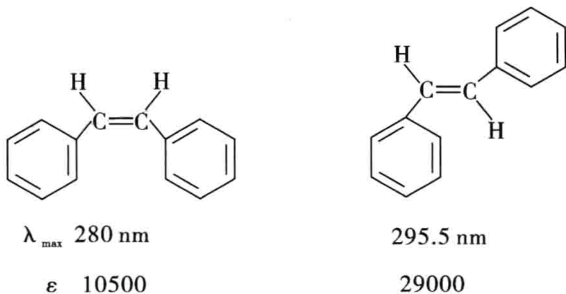
解 测氯醛 UV 谱 λ_{max}（己烷）290 nm（ε 33），典型的醛基吸收；而 λ_{max}（水）290 nm 吸

收带消失。由此判断应为 $CCl_3CH(OH)_2$。

例 1.31　构型的确定

对 abC ═Cbc 型化合物，其 UV 吸收一般 λ_{max}(顺式)<λ_{max}(反式)，这是由于反式无位阻作用，易形成大共轭体系，因此其吸收红移，且 ε 也较大。

如：



	顺式	反式
λ_{max}	280 nm	295.5 nm
ε	10500	29000

1.6.1.3　化合物的鉴别(仅靠 UV 鉴定未知物一般是不够的)

(1)比较光谱的一致性。将样品和标准品以相同浓度配制在同一溶剂中，在同一条件下分别测定其紫外光谱，比较光谱图的一致性。若为同一种化合物，则两者的光谱图应完全一致。若无标准样品，则在和标准谱图相同的条件下测其紫外光谱，然后和标准谱图对照进行比较。但这种方法对仪器准确度、精密度要求较高。

(2)比较 λ_{max}、ε 或 $E_{1\,cm}^{1\%}$ 的一致性。某些类似结构化合物其 λ_{max} 相同，但其 ε 或 $E_{1\,cm}^{1\%}$ 往往有差别。

如：己二烯-1,5　　　$\lambda_{max}=178$ nm(ε 26000)

　　己烯-1　　　　　$\lambda_{max}=177$ nm(ε 11800)

这两种化合物有相同的发色团，λ_{max} 值基本相同，但 ε 值不同。这说明有几个相同的但彼此并不共轭的发色团，其吸收波长接近于单个发色团的 λ_{max} 值，但 ε 值则随相同发色团数目的增加而增加。

(3)比较吸收度比值的一致性。若峰较多，可规定几个比值作鉴别标准。此法和利用 λ_{max}、ε 或 $E_{1\,cm}^{1\%}$ 鉴别化合物相比，同时利用最大吸收(峰)、最小吸收(谷)以及谷峰比来鉴定一些化合物，专属性增强，准确度提高。例如紫外吸收谷峰比用于一些药物的鉴定。

(4)利用导数光谱鉴别。因为导数光谱谱带尖锐，分辨率高，特别是在零级谱中易被忽略的一些小峰、肩峰，在导数光谱中很显著。

1.6.1.4　紫外吸收光谱在药物结构鉴定上的应用

用紫外吸收光谱对物质鉴定时，主要根据光谱上的一些特征吸收，包括最大吸收波长、肩峰、吸收系数、吸收度比等，特别是最大吸收波长(λ_{max})及吸收系数(ε_{max})是鉴定物质常用的物理常数，可用以下方法进行鉴定。

(1)比较光谱的一致性。两个化合物若相同，其吸收光谱应完全一致。在鉴定时，试样和标准品以相同溶剂配制成相同浓度，分别测定吸收光谱图、比较光谱图是否一致，如果没有标准品，也可以和现成的标准光谱图(有专门的书和杂志收载)相比较。为了进一步确证，有时换一种溶剂，分别测定后，再作比较；或者将标准品和样品(未知物)以相同

浓度配在同一种溶剂中测定，所得光谱图如果仍和标准品的一致，那么二者可能是同一物质。

图 1.18 是合成维生素 A_2（实线）与天然维生素 A_2（虚线）光谱图，当浓度和溶剂相同时，二者的光谱图一致，说明合成的与天然的维生素 A_2 相当。

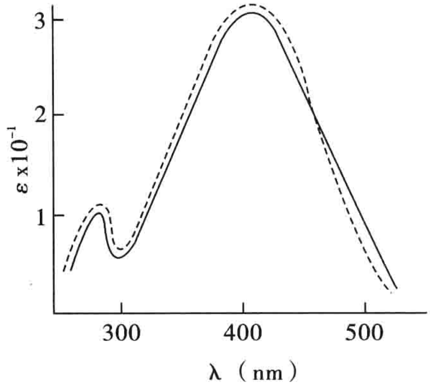


图 1.18　合成维生素 A_2（实线）与天然维生素 A_2（虚线）光谱图

（2）比较最大吸收波长（λ_{max}）及吸收系数（ε_{max}）的一致性。紫外吸收光谱相同的两种化合物并不一定相同，因为紫外吸收光谱常只有 2～3 个较宽的吸收峰，具有相同发色团的不同分子结构，尤其是较大分子，不影响发色团的紫外吸收峰，这样导致不同分子结构可产生相同的紫外吸收光谱，但是它们的吸收系数是有差别的。所以在比较 λ_{max} 的同时，还要比较 ε_{max}。

例如结构相似的醋酸可的松及醋酸泼尼松，它们在无水乙醇中的 λ_{max} 均为 238±1 nm，但前者的 ε_{max} 值为 390，后者为 385；又如甲基睾丸酮及丙酮睾丸素，它们在无水乙醇中的 λ_{max} 均为 240 nm，但 $A_{1\%}^{1}$（240 nm）的数值前者为 540，后者为 490。

（3）比较吸收度比值的一致性。有时物质的吸收峰较多，可规定在几个吸收峰处吸收度或吸收系数的比值作鉴别标准。如维生素 B_2 有三个吸收峰 278 nm、361 nm 及 550 nm，可用 ε_{max}（361 nm）/ ε_{max}（278 nm）、ε_{max}（361 nm）/ ε_{max}（550 nm）的比值作鉴定。

如果被鉴定物质的吸收峰和标准品相同，且峰处吸收度或吸收系数的比值又在规定范围之内，则可考虑被测定样品与标准品的分子结构基本相同。

用分光光度计作鉴定时，对仪器的准确度要求很高，所以仪器必须经常校正。另一方面试样的纯度必须可靠，固体样品要经过多次重结晶，几乎无杂质，熔点敏锐，熔距短，才能获得可靠结果。

1.6.2　定量分析

定量分析的基础 L-B 定律。UV 谱广泛用于定量分析是由于其灵敏度高（μg/ml），其 ε 大，一般在 10^4～10^5 数量级，IRε 一般小于 10^3；精密度高（2% 误差）；峰形简单、平缓。

1.6.2.1　单一组分的含量测定

（1）工作曲线法　选最大吸收波长作测定波长，用纯品配成不同浓度的标准溶液，分

别测其吸光度 A，得 $A-C$ 工作曲线。在同一条件下测样品溶液的 A，得 C。此法要求仪器稳定性好。例如利用工作曲线法测定镇咳药盐酸氯哌斯汀片剂中盐酸氯哌斯汀的含量；利用工作曲线法测定喹喏酮类抗菌药物氟罗沙星和司帕沙星片剂中主成分的含量。

(2)对照法　用纯品配一溶液 C_S 在最大吸收波长处测其 A_S，然后在同一条件下测浓度为 C_X 的样品溶液的 A_X。则 $\frac{A_S}{A_X}=\frac{C_S}{C_X} \rightarrow C_X=C_S \cdot \frac{A_X}{A_S}$

1.6.2.2　多组分的含量测定

(1)若 X 与 Y 组分的吸收光谱部分重叠，可先测不受干扰的组分，再根据吸光度的加和性原则，测另一组分的含量。

(2)若 X 与 Y 组分的吸收光谱互相重叠，根据吸光度的加和性原则，X 和 Y 的最大吸收波长处，分别测得混合物的吸光度，解二元一次方程可得二者的浓度。

1.6.2.3　用双波长测定法进行定量分析

在常规的分析方法中，是以空白溶液作参比对照，测定样品的吸光度值。此时测定的吸光度值除了样品中被测物本身的吸收外还有样品池、溶剂和其他物质的吸收，以及样品表面的反射，样品中的散射而造成的光能损失等。而我们需要的只是样品本身的吸收值。由于存在其他吸收和反射及散射的影响，限制了分析灵敏度和准确度的提高。尤其对高浊度样品及光吸收差很小而干扰又较大的样品，用通常的分光光度计测定时灵敏度和准确度较低，有的甚至难于测定。而用双波长分光光度法可以测定浑浊样品和吸收峰互相重叠的样品。例如利用双波长分光光度法测定复方甲硝唑霜中甲硝唑的含量；利用双波长分光光度法测定速效伤风胶囊中对乙酰氨基酚的含量；还有利用三波长分光光度法测定吗啡喃类非成瘾性镇咳药右美沙芬的含量。

1.6.2.4　导数光度法用于定量分析

导数光度法根据光吸收（或透过）对波长求导所形成的光谱进行定性和定量分析。其特点是灵敏度高，尤其是选择性获得显著提高，能有效地消除基体的干扰，并适用于浑浊试样。高阶导数能分辨重叠光谱甚至提供"指纹"特征，而特别适合于消除干扰或多组分同时测定。在药物、生物化学及食品分析中的应用研究十分活跃。如利用一阶导数法测定非甾类消炎镇痛药双氯灭痛；利用导数光谱法同时测定甲硝唑和维生素 B_6，以及利用二阶导数光谱法测定盐酸普萘洛尔片剂中主成分的含量。此外，UV 谱还可用于平衡常数、速率常数、络合物组成以及氢键强度等的测定。

2 红外光谱法

红外光谱同紫外光谱一样也属于分子吸收光谱的范畴。光谱是电磁辐射与某运动状态的物质相互作用进行能量交换的一种现象。红外光谱是红外光和样品分子相互作用的结果。样品分子吸收电磁辐射的能量发生振动能级和转动能级的跃迁,从而产生了红外光谱。

除光学异构体和长链烷烃同系物外,几乎任何两个不同的化合物都具有不同的红外光谱图。因此,若在考察基团频率的基础上,与标准谱图再加以对照,则成为红外光谱鉴定最可靠的方法。

红外光谱法和其他几种波谱学方法相比,具有以下几个优点:

(1)提供结构信息丰富。一般有机物的红外谱图至少有十几个吸收峰。

(2)样品适应范围广。气态,液态,固态均可,无机,有机,高分子均可。

(3)测试迅速,操作方便。

(4)图谱及数据资料较完备。

红外光谱根据不同的波数范围一般分为三个区:

(1)近红外区(0.8 ~2.5 μm)12500 ~4000 cm^{-1}　又称倍频区,包含了 C—H,O—H,N—H 振动的倍频和合频。因该区能量高,能引起化合物分子产生两个以上振动能级的跃迁。该区亦称泛频区。该区往往应用于研究含氢原子的官能团如 O—H、N—H、C—H 等化合物,特别是醇、酚、胺和碳氢化合物。在研究化合物的氢键方面也比较有用。另外用偏振光可鉴定天然界多聚体如蛋白质和多肽等的 α 或 β 型。

(2)中红外区(2.5 ~25 μm)4000 ~400 cm^{-1}(常见商品仪器波数范围)　又称基频区,包含了大多数有机物的振动基频吸收。该区研究最多,理论最成熟,数据最完善。由于 4000 ~1000 cm^{-1} 区内的吸收峰为化合物中各个键的伸缩和弯曲振动,故为双原子构成的官能团的特征吸收。1400 ~400 cm^{-1} 区的吸收峰大多是整个分子中多个原子间键的复杂振动,常常反映官能团周围环境的信息,因此中红外区是本章讨论的重点。

(3)远红外区(25 ~1000 μm)400 ~10 cm^{-1}　该区包含了纯转动光谱,弯曲振动及

一些络合物的振动光谱。还反映一些重原子化学键的伸缩振动和固态晶体的晶格振动。

红外光谱和紫外光谱均以吸收带的形式出现，统称为分子吸收光谱。红外光谱又称振动光谱或振-转光谱，紫外光谱又称电子光谱（含振动，转动能级跃迁）。

2.1 基本原理

2.1.1 分子的振动

2.1.1.1 双原子分子的振动

有机分子中原子通过各类化学键联结为一个整体，当它受到光的辐射时，发生转动和振动能级的跃迁。双原子分子是很简单的分子，其振动形式是很简单的，它只有一种振动形式，即伸缩振动。双原子分子的振动可以近似地看作为简谐振动，由经典力学的 Hooke 定律可以推导出该体系的振动频率公式：

$$\Delta E = h\nu = \frac{h}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{2.1}$$

式中，ν 为键的振动基频，单位为厘米$^{-1}$；c 为光速（2.998×10^{10} cm/s）；k 为化学键力常数，表示键的属性，与键的电子云分布有关，代表键发生振动的难易程度，单位为 10^5 达因/厘米，部分化学键的力常数见表 2.1。μ 为折合质量（克）：

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

表 2.1　部分化学键的力常数 k（10^5 dyn/cm）

键型	k	键型	k	键型	k
H—F	9.7	≡C—H	5.9	C—C	4.5
H—Cl	4.8	═C—H	5.1	C—O	5.4
H—Br	4.1	—C—H	4.8	C—F	5.9
H—I	3.2	—C≡N	18	C—Cl	3.6
O—H	7.7	—C≡C	15.6	C—Br	3.1
N—H	6.4	>C═O	12	C—I	2.7
S—H	4.3	C═C	9.6		

应用式 2.1 以及红外光谱法测得的波数，可测定各种类型键的常数。实验结果表明：单键的力常数 k 的平均值为 5×10^5 dyn/cm，双键、叁键的力常数大约是单键的二倍或三倍。若已知力常数，由此可计算化学键的伸缩振动频率。

例：ν_{O-H}

$$\nu_{O-H}=\frac{\sqrt{k/\mu}}{2\pi c}=3700\ \text{cm}^{-1}$$

实际测定范围3500～3600 cm^{-1}，计算值偏高是由于把非简谐振动近似看作简谐振动的结果。可以把多原子分子进行切割，而认定每一个振动主要归属于某一基团或化学键，这样就可以用双原子分子的模式处理多原子分子，用频率（波数）公式计算化学键伸缩振动的频率（波数）。

2.1.1.2　多原子分子的振动

以上是双原子分子的振动，多原子组成的非线性分子的振动方式就更多。非线性分子中各基团有两种振动方式：伸缩振动（stretching vibration）用符号“ν”表示；弯曲振动（bending vibration）用符号“δ”表示。前者是沿原子间化学键的轴作节奏性伸和缩的振动，键长改变键角不变。当两个化学键在同一平面内均等地同时向外或向内伸缩振动为对称（symmetrical）伸缩振动（ν_s）（图2.1a）；若是一个向外伸展，另一个向内伸缩为不对称（asymmetrical）伸缩振动（ν_{as}）（图2.1a）。

在正常振动中引起键长不变键角改变的振动称弯曲振动。即指共用一个原子的各化学键间键角的改变，或者是一个基团相对于分子的其余部分的移动。向内弯曲的振动为剪式（scissoring）振动（δ）（图2.1b）；同时向左或向右弯曲的振动为平面摇摆（rocking）振动（β）（图2.1b），这两种运动都在同一平面内进行，通称为面内弯曲振动（$\delta_{面内}$）。若是垂直于纸面做同方向运动，则称为非平面摇摆（wagging）振动（π或ω）（图2.1c）；若是垂直于纸面做异方向运动，则称为扭曲（twisting）振动（τ）（图2.1c），这两种运动不在同一平面内进行称为面外弯曲振动（$\delta_{面外}$）。“+”“-”符号分别表示做垂直纸面的运动。上述面内和面外弯曲振动有时也用“β”和“γ”表示。以次甲基（$=CH_2$）为例来说明各种振动形式：

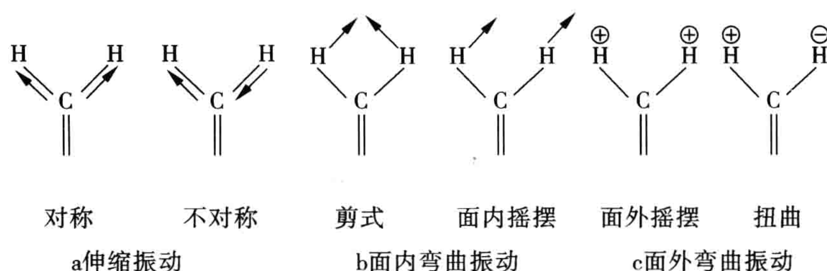


图2.1 非线性分子中基团的各种振动形式

分子振动时，分子中各原子之间的相对位置称该分子的振动自由度（即指定空间组成分子的所有原子的空间坐标总数）。一个原子在空间的位置可用x,y,z三个坐标表示，有3个自由度。n个原子组成的分子有$3n$个自由度，其中3个自由度是平移运动，3个自由度是旋转运动，线性分子只有2个转动自由度（因有一种转动方式，原子的空间位置不发生改变）。所以线性分子的振动自由度为（$3n-5$），对应于（$3n-5$）个基本振动方式。而非线性分子的振动自由度为（$3n-6$），对应于（$3n-6$）个基本振动方式。这些基本振动称

简正(normal)振动,简正振动不涉及分子质心的运动及分子的转动。简正振动具有以下特点:

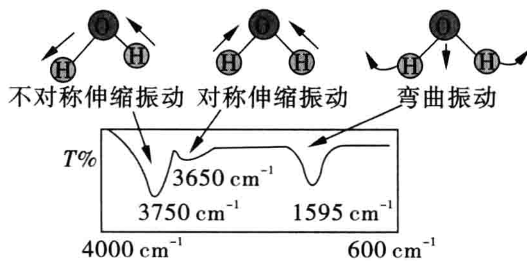
(1)振动的运动状态可以用空间自由度(坐标)来表示,体系中的每一质点具有 3 个自由度;

(2)振动过程中,分子质心保持不变,分子整体不转动;

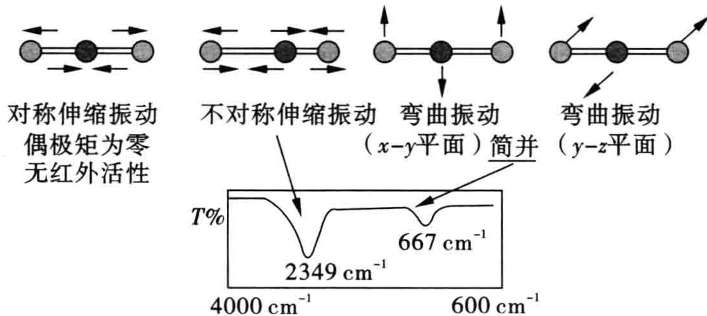
(3)每个原子都在其平衡位置上作简谐振动,各原子的振动频率及位相相同,即各原子在同一时间通过其平衡位置,又在同一时间达到最大的振动位移。

分子中任何一个复杂振动都可以看成这些简正振动的线性组合。简正振动的数目称为振动自由度。每个振动自由度对应于 IR 谱图上的一个基频吸收带,但实际观测谱带数目远小于理论值。这是因为在光谱体系中,能级的跃迁不仅是量子化的,而且又遵守一定的规律。作为分子的一部分出现的—AX_2基团的各种伸缩振动和弯曲振动形式,例如:—CH_2,$3n-6$ 规律已不适用,因为它仅仅是分子的一部分而已。

又如 H_2O 分子:振动自由度$=3\times3-6=3$,振动形式和吸收峰波数如下:



例如 CO_2(线性分子):振动自由度$=3\times3-5=4$,振动形式和吸收峰波数如下:



2.1.2 红外光谱选律

红外光谱振动跃迁的选律包括两点:

2.1.2.1 分子只能吸收量子化的能量

红外辐射光子的能量应与分子振动能级跃迁所需的能量相等。即

$$\Delta E\nu = E\nu_2 - E\nu_1 = h\nu_a$$

式中,$E\nu_2$、$E\nu_1$分别为高振动能级和低振动能级的能量,ν_a为红外辐射的频率,h 为 Plank 常数。

简谐振动的能级跃迁选律为：$\Delta n=\pm 1$，即振动能级跃迁只能发生在相邻能级之间。常发生的是振动基态（$n=0$）→（$n=1$）第一激发态的跃迁，产生的为基频峰（fundamental bands）（4000～400 cm^{-1}范围内），所吸收红外辐射的频率与分子的振动频率相同。

对于非简谐振动的跃迁选律不局限于 $\Delta n=\pm 1$，它可等于任何整数值，由此产生倍频峰。

倍频峰（overton bands）：是分子吸收比原有大一倍的能量以后，跃迁两个以上能级产生的吸收峰，大约出现在基频峰的 n 倍处。由于分子连续跃迁二级以上的几率很小，因此一级倍频峰的强度仅有基频峰的十分之一到百分之一，吸收峰的强度很弱。

合频峰（combination bands）：是指在两个以上基频峰之和或差处出现的吸收峰，吸收强度较基频峰弱得多。

热峰（hot bands）：亦称热带，是指跃迁时的低能级不是基态的一些吸收峰。例如由第一激发态到第二激发态的跃迁。热峰往往很弱，常被掩盖，且温度降低热峰常消失，原因是温度降低分子无秩序的热运动受到抑制，吸收峰变少并变尖。

2.1.2.2 只有分子振动时偶极矩发生变化的振动（$\Delta\mu\neq 0$）才有红外吸收

偶极矩 $\mu=\delta\cdot r$

（μ：单位得拜；δ：负电荷量的大小；r：正负电荷中心的距离）

分子的振动必须能与红外辐射产生偶合作用，即分子振动必须伴随瞬时偶极矩的变化。因为随着振动的电荷分布的变化会产生静交变电场，使分子振动与电磁辐射的振动电场相偶合。量子力学认为，只有偶极矩发生变化的振动跃迁才伴随着电磁波的发射与吸收。从经典力学考虑，当分子振动伴随着偶极矩改变时，偶极子的振动会产生电磁波，它和入射的电磁波发生相互作用，产生光的吸收，所吸收光的频率即为分子的振动频率。因此分子振动时偶极矩发生变化（$\Delta\mu\neq 0$）的振动称为红外"活性"振动，其吸收带在红外光谱中可见。在振动过程中，偶极矩不发生变化的振动（$\Delta\mu=0$）称为红外"非活性"振动，这种振动不吸收红外光，在红外光谱谱中观测不到。

因此虽然分子有 $3n-6(5)$ 种简正振动，但并不产生 $3n-6(5)$ 个吸收带。导致谱带减少的主要原因有：

（1）红外非活性振动：即不满足振动跃迁选律，如 CO_2的 Vs。

（2）振动的简并：有些分子因对称性的原因，某些振动是简并的，它们的振动模式等效，如 CO_2的 δ，ω。

（3）振动频率相距太近，仪器不能分辨；或强宽峰掩盖了弱窄峰。

（4）吸收太弱，观察不到或可忽略。

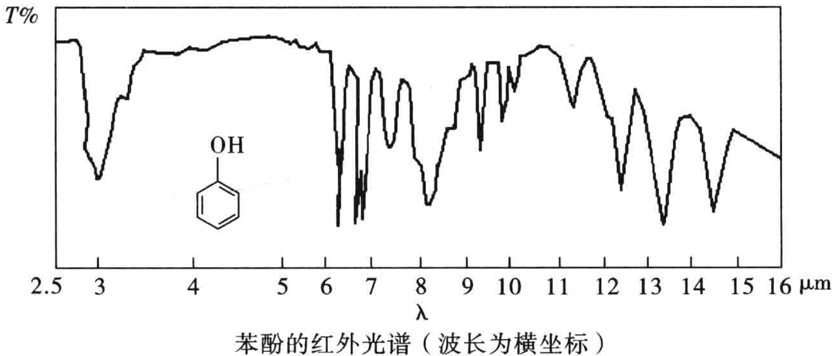
（5）有的振动能量跃迁太小，波数落在仪器测量范围之外等。

除了导致谱峰减少的原因之外，也有些因素导致谱峰增多，例如倍频，合频的产生以及振动的偶合等。

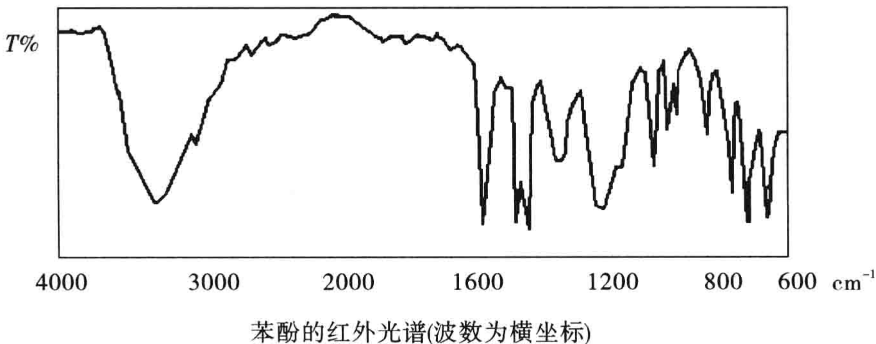
2.1.3 红外光谱的表示方法

红外光谱图横坐标可采用波长或波数（每厘米中的波的个数）。用波长和波数作横坐标所得谱图是有差异的。前者低波数区展开较好，后者高波数区展开较好（4000～

1200 常用基频区),见图 2.2。由于常见官能团的吸收往往出现在高波数区,因此常常采用波数 ν(cm^{-1})作横坐标。红外光谱图纵坐标可采用透过率 T(%)或吸光度 A,现常用 T。



苯酚的红外光谱(波长为横坐标)



苯酚的红外光谱(波数为横坐标)

图 2.2 红外光谱图的表示方法

红外吸收强度决定于基团振动时偶极矩变化的大小,基团的极性越大,吸收峰越强,因此分子中含有杂原子时,其红外光谱峰一般吸收较强;反之,两端取代基差别不大的C—C键的振动吸收则较弱。如羰基特征峰在整个谱图中总是最强峰之一。

2.2 影响振动吸收频率的因素

由双原子简谐振动公式(2.1)可知基团的振动频率决定于原子的质量和化学键的强度,那么由相同原子和化学键组成的基团在红外光谱中的吸收位置应该是固定的,但事实却并不尽然,不同化合物中同种官能团的吸收峰位置及强度并不完全相同。即使是同一化合物中的同一官能团在不同溶剂中也可能会有不同的振动频率特征。因此某一官能团的内部环境和外部环境都会影响官能团的振动频率特征,现将常见的影响因素分别讨论如下。

2.2.1 影响振动频率的外部因素

同一化合物,在不同的外部条件下测试,吸收频率和强度会有不同程度的改变。外

部因素是指样品所处的物态、样品的制备方法、溶剂的性质、样品的结晶条件以及测试温度等。

2.2.1.1 物态的影响

物态的不同是影响振动频率的主要外部因素之一。除了样品分子间特定的相互作用,如氢键的形成及溶剂效应外,比较同一样品在气体、液体及固体状态下的红外光谱,特征官能团的吸收频率的位移一般不大(1% ~2%),但光谱的复杂性及外观差别极大。图2.3为2-甲基-1-戊醇在不同物态下的红外光谱图。

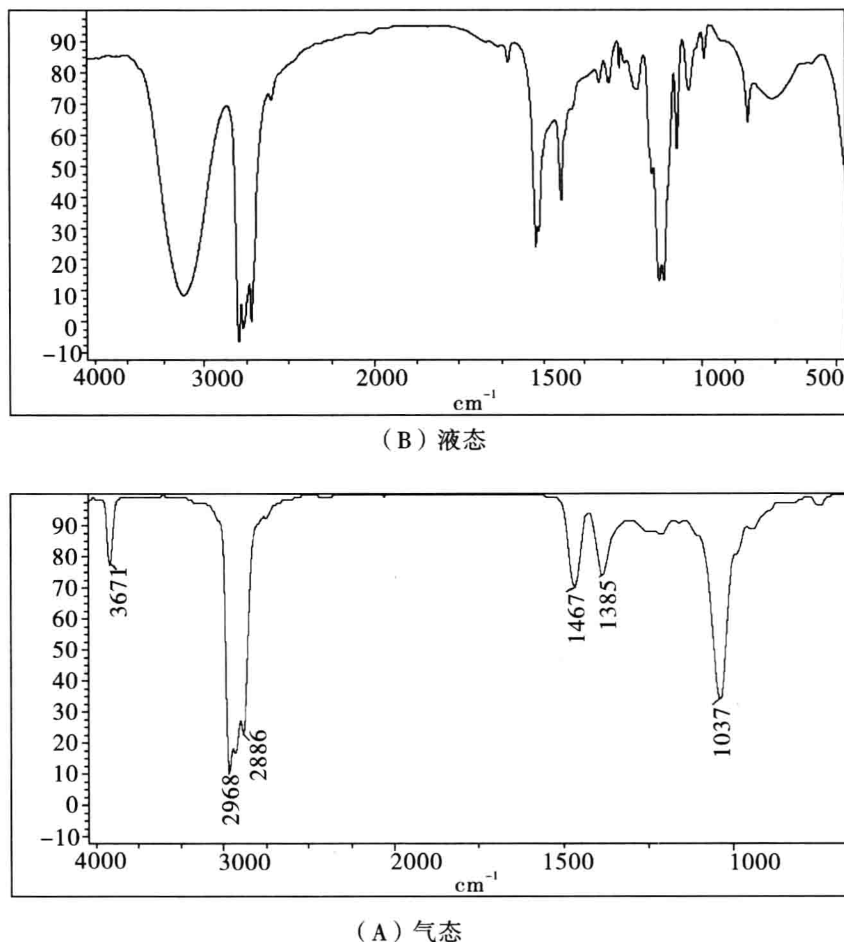


图2.3 2-甲基-1-戊醇在不同物态下的红外光谱图

比较图2.3,可以看出气态的2-甲基-1-戊醇分子由于受其他分子的影响较小,相对可以自由地振动和转动,因此表现在谱带上转动能级的跃迁所产生的吸收与振动能级跃迁所产生的吸收谱带重叠较多,所表现出的吸收峰比液态宽。所以在气态状态下可以观测到分子的振动-转动光谱的精细结构。

在液态情况下,分子间作用较强,有的可以形成分子间氢键,使相应谱带稍稍向低频位移。固态分子的光谱比液态光谱更为复杂。这是因为固态物质晶格力场的作用,发生

分子振动与晶格振动的偶合而出现的新峰。另外分子在固相晶格中排列非常有秩序，因此转动能级的跃迁贡献较小，吸收峰显得更为尖锐。

2.2.1.2 浓度的影响

溶液浓度的影响主要是对那些易形成氢键的化合物，并且主要影响分子间氢键的形成。随着浓度的增大，分子间氢键缔合程度增大，O—H 伸缩振动吸收频率向低波数移动，并伴随着强度增大，谱带变宽。例如图 2.4 在四氯化碳中不同浓度乙醇的红外光谱。3640 cm^{-1}对应于游离态 O—H 的伸缩振动吸收，3350 cm^{-1}对应于缔合态 O—H 的伸缩振动吸收。

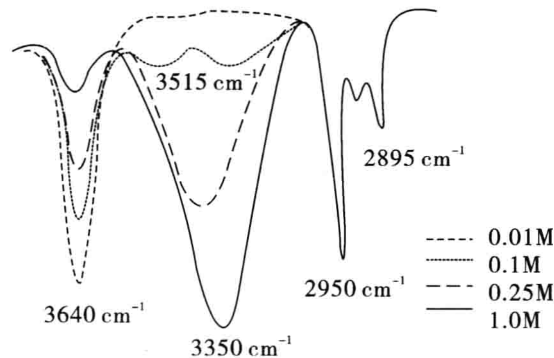


图 2.4 在四氯化碳中不同浓度乙醇的红外光谱

2.2.1.3 溶剂的影响

不含极性基团的样品在溶液中检测，与溶剂的极性关系不大。但是含极性基团的样品在溶液中检测，不仅与溶液浓度和温度有关，而且与溶剂极性大小有关。含极性基团的化合物在极性溶剂中形成氢键缔合，使基团的伸缩振动波数降低。若在非极性溶剂中，因是以游离态为主，故振动波数稍高。

2.2.2 影响振动频率的内部因素

内部因素即指分子结构因素。有机化合物的结构千变万化，所以内部因素很多，主要有以下几点：

2.2.2.1 化学键力常数 k 和原子质量的影响

根据式 2.1 化学键的振动频率是化学键力常数 k 和原子质量的函数。由双原子简谐振动公式(2.1)可得以下几点结论：

(1) $k\uparrow$，则 $\nu\uparrow$ (μ 不变)

	C—C	C═C	C≡C
k(10^5 dyn/cm)	4.5	9.7	12.2
ν(cm^{-1})	1195	1685	2070

可利用此方法测定各种类型化学键的力常数。

(2)(k 相近时) $\mu\uparrow$，则 $\nu\downarrow$

C—H	C—C	C—O	C—Cl	C—Br	C—I

μ 递增 →

$\nu(cm^{-1})$	3000	1200	1100	800	550	500	递减

(3)对于 H—X 键，由于 H = 1，μ 值均较小，所以 X—H 位于高波数区，2500 ~ 3700 cm^{-1}。

(4)弯曲振动(δ)较伸缩振动(γ)容易，其 k 值较小。所以弯曲振动的红外吸收位于低波数区。例如 C—H 键的伸缩振动吸收在 3000 cm^{-1}附近，对于弯曲振动在 1340 cm^{-1}附近。

由以上几点结论可以解释红外吸收光谱常常有以下的习惯分区：3700 ~ 2500 cm^{-1}，一般称为氢键区(ν_{X-H})；2500 ~ 2000 cm^{-1}，一般称为叁键区($\nu_{C\equiv X}$)；2000 ~ 1500 cm^{-1}，一般称为双键区($\nu_{C=X}$)；1500 ~ 800 cm^{-1}，一般称为单键区(ν_{C-X})；而 1650 ~ 650 cm^{-1}，一般称为弯曲振动区(δ)。

因此某官能团的吸收频率位置主要由其自身的力常数 k 和组成官能团的原子质量所决定。但是不同化合物中同种官能团的吸收峰位置及强度并不完全相同，除外部因素影响外，还有一些其他结构因素对其有影响。

2.2.2.2 偶合效应(coupling effects)

在同一分子中，具有相近的振动频率和相同对称性的两个邻近(共用一个原子，或振动基团之间有一个公用键)基团，它们的振动模式间可以相互干扰而发生振动的偶合，在原来的谱带位置的高频和低频处各出现一条谱带。这种现象称之为振动的偶合。振动的偶合有对称和不对称之分，对称偶合振动红外吸收在较低的波数处，吸收程度亦小；不对称偶合振动红外吸收在较高的波数处，吸收程度亦大。

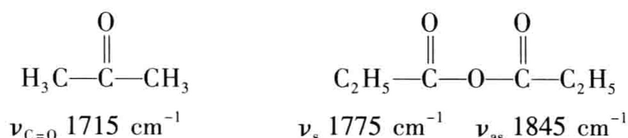
一般二个基团共享一个原子的偶合效应强于被一个以上原子或化学键隔开的体系。例如化合物 $H_2C=C=CH_2$ 中两个 C=C 双键的伸缩振动由于偶合的作用分别在 1960 cm^{-1}(s)，1070 cm^{-1}出现两个 $\nu_{C=C}$吸收峰，两峰相距约 900 cm^{-1}。而共轭双烯二个双键被单键隔开，偶合作用变弱，对称伸缩振动 1590 cm^{-1}和不对称伸缩振动 1630 cm^{-1}峰仅相距 40 cm^{-1}。又如下面一些例子，也是由于偶合作用使得相同的基团出现两个吸收峰。

例 2.1

	—CH(—)— (次甲基)	—CH₂— (亚甲基)	—CH₃ (甲基)
ν_{C-H}	2890 cm^{-1}	2930 cm^{-1} 2850 cm^{-1}	2960 cm^{-1} 2870 cm^{-1}

次甲基中孤立的 C—H 键无偶合其伸缩振动吸收 ν_{C-H}在 2890 cm^{-1}处，而亚甲基及甲基中的 C—H 键由于存在着偶合作用，使其伸缩振动分别位于 2930 cm^{-1}、2850 cm^{-1}以及 2960 cm^{-1}、2870 cm^{-1}处。

例 2.2



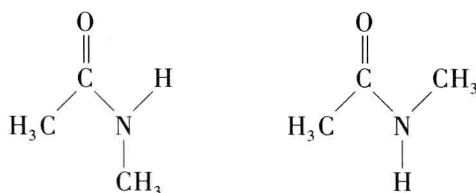
同理,丙酮中的羰基无偶合伸缩振动吸收在 1715 cm^{-1},而丙酸酐中两个羰基满足在同一分子中,具有相近的振动频率和相同对称性的两个邻近基团的条件,它们的振动模式间可以相互干扰而发生振动的偶合,在原来的谱带位置的高频和低频处各出现一条谱带,因此丙酸酐的羰基吸收表现两条谱带分别在 1775 cm^{-1} 和 1845 cm^{-1} 处。

例 2.3



当 $n=1$ 和 2 时,分子中两个羰基相距较近,并具有相近的振动频率和相同对称性,因此两个羰基之间可以相互偶合分别表现出两条谱带:$n=1$ 时 $\nu_{C=O}$ 1710 cm^{-1}、1740 cm^{-1};$n=2$ 时 $\nu_{C=O}$ 1700 cm^{-1}、1780 cm^{-1};当 $n>2$ 时由于两个羰基空间相距太远,彼此之间无偶合,只有一个吸收峰。

例 2.4



N-甲基乙酰胺的 δ_{N-H} 和 ν_{C-N} 频率相近,在顺式构象中偶合较弱,两峰相距仅100 cm^{-1}(δ_{N-H}1450 cm^{-1},ν_{C-N}1350 cm^{-1}),但在反式构象中偶合极强,致使两峰间距 280 cm^{-1}(δ_{N-H} 1550 cm^{-1},ν_{C-N}1270 cm^{-1})。由此根据不同的偶合效应也可以区分不同的构象。

例 2.5　醇在 1212 ~ 1000 cm^{-1} 范围内有一个强谱带,它通常被称为"C—O 伸缩谱带"。

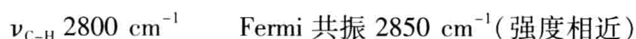


很明显,我们并不是处理一种孤立的 C—O 伸缩振动,而是涉及 C—C—O 的一种偶合的不对称伸缩振动。

Fermi 共振:一种特殊的振动偶合方式。

Fermi 共振是指一振动的倍频或合频与另一振动基频的频率相近,并且具有相似的对称性时,由于相互作用也可能发生共振偶合使谱带分裂,并且原来弱的泛频峰强度增加,这种现象在二氧化碳分子光谱中首先被 Fermi 发现,因此此特殊的偶合效应叫 Fermi 共振。

例 2.6　醛 H 的 Fermi 共振



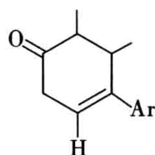


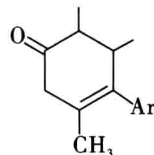
例 2.7　芳酰卤

$\nu_{C=O}$ 1750 cm^{-1}　　Fermi 共振 1775 cm^{-1}（较强）

δ_{C-C} 875 cm^{-1}　　倍频峰　　1740 cm^{-1}

例 2.8





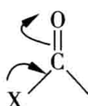
1718 ~ 1695 cm^{-1}　　　　1715 cm^{-1}

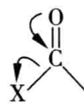
$\nu_{C=O}$与 $\delta_{=C-H}$（820 cm^{-1}）的 Fermi 共振　　　　$\nu_{C=O}$（无共振）

2.2.2.3　**电子效应**

电性效应包括诱导效应和共轭效应两种，分述如下：

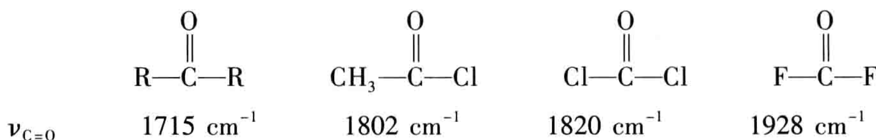
（1）诱导效应（inductive effects，I）　诱导效应分为推电子效应（+I）和吸电子效应（-I）两种。当具有诱导效应的基团连接到某个化学键上后，将使该键的极性改变，因此振动波数也发生相应的变动。由于羰基往往是红外光谱中吸收最强的吸收峰，因此我们以羰基为例，说明电子效应对特征频率的影响。



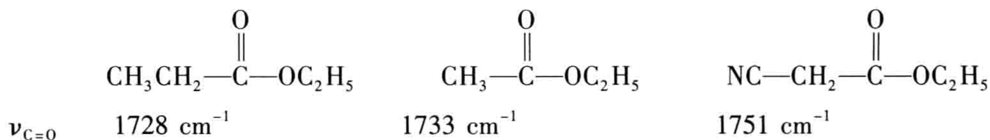


推电子基团使 ν↓；吸电子基团使 ν↑。由于羰基碳所连基团的电负性增大时，使羰基氧原子上电子云密度减小（相当于使羰基的双键性增加），偶极减小，使振动能量增大，羰基吸收峰移向高波数。

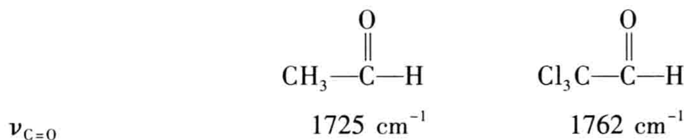
例 2.9



例 2.10



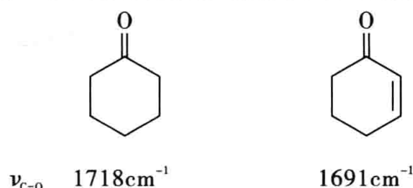
例 2.11



例 2.12

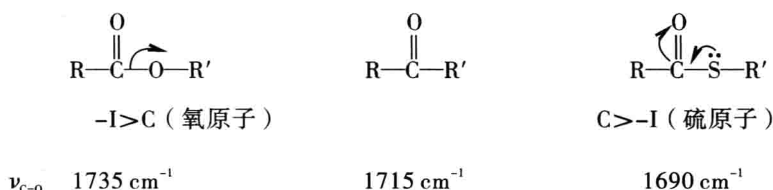
	CH_3—CO—NH_2	CH_3—CO—CH_3	Ph—CO—SR	Ph—CO—R
$\nu_{C=O}$	1675 cm^{-1}	1715 cm^{-1}	1665 cm^{-1}	1692 cm^{-1}

（2）共轭效应（conjugation effects，C） 共轭效应（包括 p-π 和 π-π 共轭）使体系电子云分布平均化，极性降低（相当于使双键朝单键的方向变化），使双键力常数下降，吸收峰移向低波数。一般每增加一个共轭双键，羰基吸收峰大约向低波数移动 20～30 cm^{-1}。



一般若羰基吸收峰大于 1760 cm^{-1}，通常羰基碳上连有吸电子基团，如酰卤的吸收峰往往大于 1800 cm^{-1}；若羰基吸收峰小于 1700 cm^{-1}，通常羰基 C 上连有共轭基团。

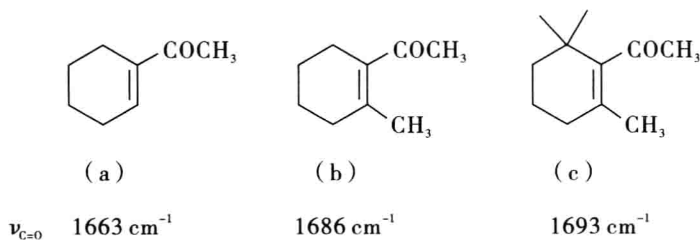
电性效应是一个很复杂的因素，同一基团或原子的诱导效应和共轭效应并不能截然分开，有时它们的作用方向可能完全相反，所以，当同一基团或原子在分子中既有诱导效应又有共轭效应时，首先应判断何种效应占优势才能推断振动波数是升高还是降低。以普通脂肪酯和硫醇酯分子中羰基振动波数为例，前者由于氧原子电负性强，吸电子诱导效应大于共轭效应，使羰基伸缩振动频率相对于饱和酮羰基增大。而硫醇酯由于硫原子电负性较弱，p-π 共轭效应大于电子诱导效应，使羰基伸缩振动频率相对于饱和酮羰基降低。



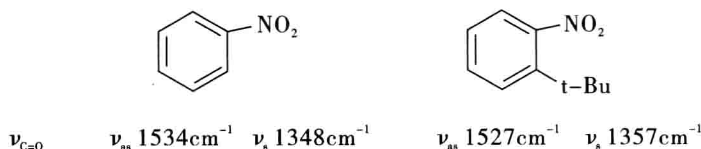
2.2.2.4 立体效应

立体效应包括空间位阻效应、环张力效应以及靠空间静电场产生的场效应。

（1）空间位阻效应（steric hindrance effects） 指分子中存在着某种或某些基团，因空间位阻效应迫使邻近基团间的键角改变或共轭体系之间单键键角偏转，以至影响到分子正常的共轭或杂化状态，导致振动谱带的偏移。例如典型的 α、β 不饱和酮（a）中羰基与双键位于同一平面，$\nu_{C=O}$在 1663 cm^{-1}。而（b）和（c）化合物中由于立体位阻的影响，导致羰基和双键不能很好地共轭，以至 $\nu_{C=O}$升至 1686 cm^{-1}和 1693 cm^{-1}。

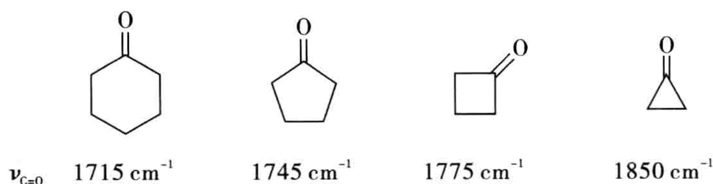


芳香化合物的邻位取代基也会有空间位阻效应。如硝基苯邻位被叔丁基取代后，硝基偏离苯平面，因此它的两个特征峰一个降低，一个升高，而且前一峰变宽。



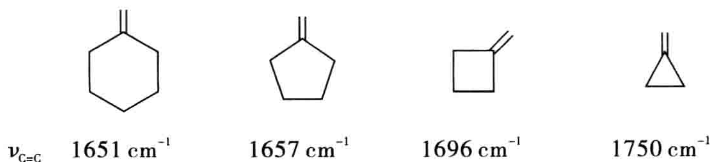
(2)环张力效应(ring strain effects)　环张力引起 sp^3 杂化的 C—C 键角及 sp^2 杂化的键角改变，而导致相应的振动谱带发生位移。环张力对环外键及环内键都会有影响，对环外双键的伸缩振动影响较大。一般随环张力的增大，环外键的振动频率增大，而环内键的伸缩振动频率减小。因为随着环的缩小，环内键角减小，成环 σ 键的 p 电子成分增加，键长变长，振动谱带向低波数方向位移。而环外双键随着环的缩小，环内键角减小，环外 σ 键的 p 电子成分减少，s 成分增大，键长变短，振动谱带向高波数方向位移。

例 2.13



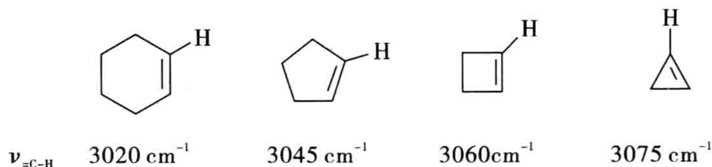
酯环酮系化合物中，羰基的伸缩振动频率随着环张力的增大而增大，高频位移明显。

例 2.14



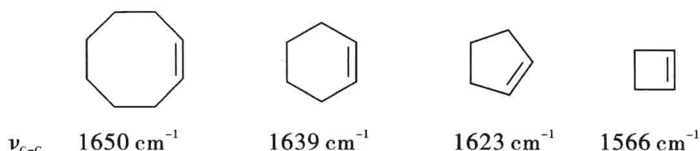
环外双键的环烷烃系的化合物中，随着环张力的增大，$\nu_{C=C}$ 也向高波数方向移动。

例 2.15



环外单键随着环张力的增大，其伸缩振动仍是向高波数方向移动。

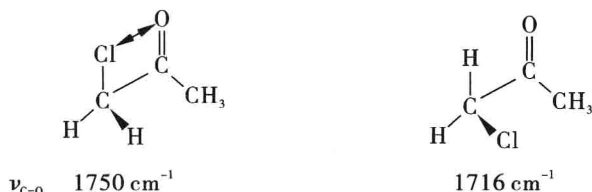
例 2.16



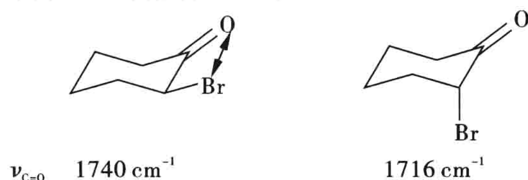
而环内双键的伸缩振动与环外键的结果相反，随着环张力的增大，$\nu_{C=C}$向低波数方向移动。

(3)场效应(field effects)　1975 年 Bellamy 提出了除了诱导和共轭效应之外的第三种类型的电子效应，两个基团(其中一个或两个都是极性基团)空间位置接近时，由于电性的相互排斥作用，两个基团的极性都减小，键长缩短，力常数增加，基团的伸缩频率升高。同分异构体中同一基团的吸收峰位置有时不同，通常是由场效应引起的。

例如红外光谱测试氯代丙酮时，可观测到羰基的两个吸收带，1716 cm^{-1}与正常羰基吸收位置相近；另一个谱带 1750 cm^{-1}出现在较高波数处，这是由于 C ═O 与 C—Cl 键空间比较接近，场效应使羰基极性降低，双键性增强，所以羰基吸收向高波数位移。



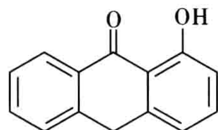
又如 α-卤代或溴代环己酮，羰基伸缩振动出两个峰。在甾体化合物中类似这种偶极场效应的现象也很普遍，称为“α-卤代酮规律”，即羰基 α-位 C—X 键处于平伏键时，羰基伸缩振动吸收由于场效应向高波数方向移动。



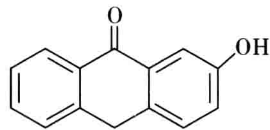
2.2.2.5　氢键效应

由于形成氢键以后，振动基团的键力常数减小，因此随着氢键的形成，基团伸缩振动频率降低，吸收带变宽，强度增大。氢键改变了两个基团的力常数因此伸缩振动和弯曲振动频率都要发生改变。一般 ν_{O-H}移动大些。

例 2.17　如下列两个化合物，羰基的伸缩振动频率有较大差异，由此也可判断分子中羟基的位置。



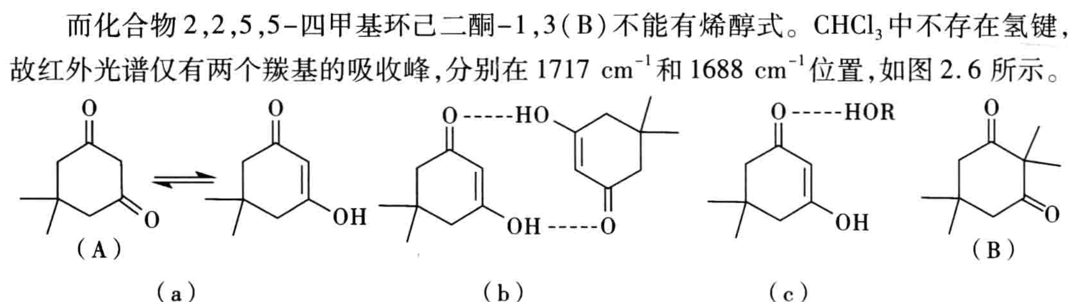
$\nu_{C=O}$　1675 cm^{-1}　1622 cm^{-1}
ν_{O-H}　2843 cm^{-1}（宽）
羰基与羟基间形成分子内氢键，
使 $\nu_{C=O}$ 大为降低。

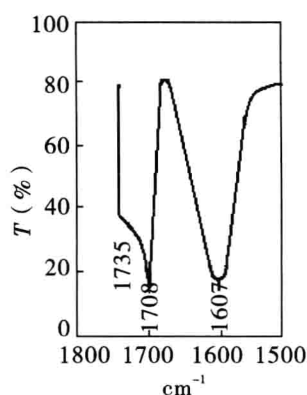


$\nu_{C=O}$　1676 cm^{-1}　1673 cm^{-1}
ν_{O-H}　3610 cm^{-1}
也能形成氢键，但较弱。

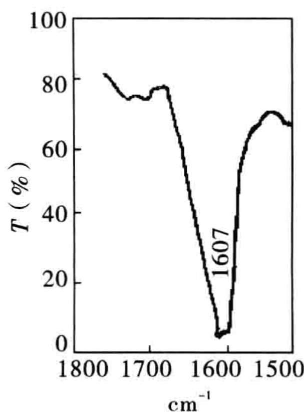
例 2.18　在非极性溶剂中，5，5-二甲基环己二酮-1，3（A）是以酮式和烯醇式共存（a），其烯醇式能形成分子间氢键（b），故在 $CHCl_3$ 中红外光谱图会出现三个峰，见图2.5（左）。除酮式的两个羰基出现在 1735 cm^{-1} 和 1708 cm^{-1} 外，第三个峰是由于分子间氢键，出现在低波数 1607 cm^{-1} 处。若 5，5-二甲基环己二酮-1，3 在 20% 醇和 80% $CHCl_3$ 混合溶剂中，由于和极性溶剂形成分子间氢键（c），互变异构体主要以烯醇式存在，故羰基 1735 cm^{-1} 和 1708 cm^{-1} 峰消失，仅有 1607 cm^{-1} 吸收峰，见图 2.5（右）。

而化合物 2，2，5，5-四甲基环己二酮-1，3（B）不能有烯醇式。$CHCl_3$ 中不存在氢键，故红外光谱仅有两个羰基的吸收峰，分别在 1717 cm^{-1} 和 1688 cm^{-1} 位置，如图 2.6 所示。





（左）



（右）

图 2.5　5，5-二甲基环己二酮-1，3 在不同溶剂中的红外光谱

（左）$CHCl_3$；（右）20% 醇和 80% $CHCl_3$ 混合溶剂

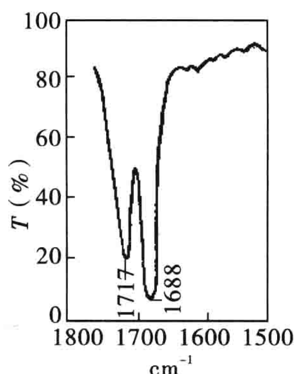


图 2.6 2,2,5,5-四甲基环己二酮-1,3 在 $CHCl_3$ 中的红外光谱

2.3 红外光谱仪简介及实验技术

从红外光谱仪的发展来看,经历了以下三代红外光谱仪:

第一代红外光谱仪(40 年代):棱镜色散,分辨率较低,测量范围 4000 ~ 400 cm^{-1}。此类仪器光学材料制造费事,且仪器要求严格恒温恒湿。

第二代红外光谱仪(60 年代):光栅色散,提高了分辨率,测量范围 4000 ~ 200 cm^{-1}。光栅比棱镜的分辨能力高且便于维护(不需恒温设备),价格也便宜。

第三代红外光谱仪(70 年代):FT-IR 干涉型。速度快(不到 1 s 扫描一图);累加功能大大提高了信噪比,可用于弱谱带的测量和痕量分析;范围宽 10000 ~ 10 cm^{-1};高分辨率 0.005 cm^{-1}。(FT 计算非常费时间,因此计算机技术发展之前,FT-IR 商品化是难以实现的)

所以红外光谱仪若按测定原理分为两大类:一类为色散型,另一类为干涉型。

2.3.1 色散型红外光谱仪

常见色散(dispersive)型红外光谱仪的结构主要包括光源、单色器、检测器等部分。下面以通用的双光束红外光谱仪为例,简单介绍红外光谱仪的工作原理。图 2.7 为双光束红外光谱仪示意图(平衡型)。

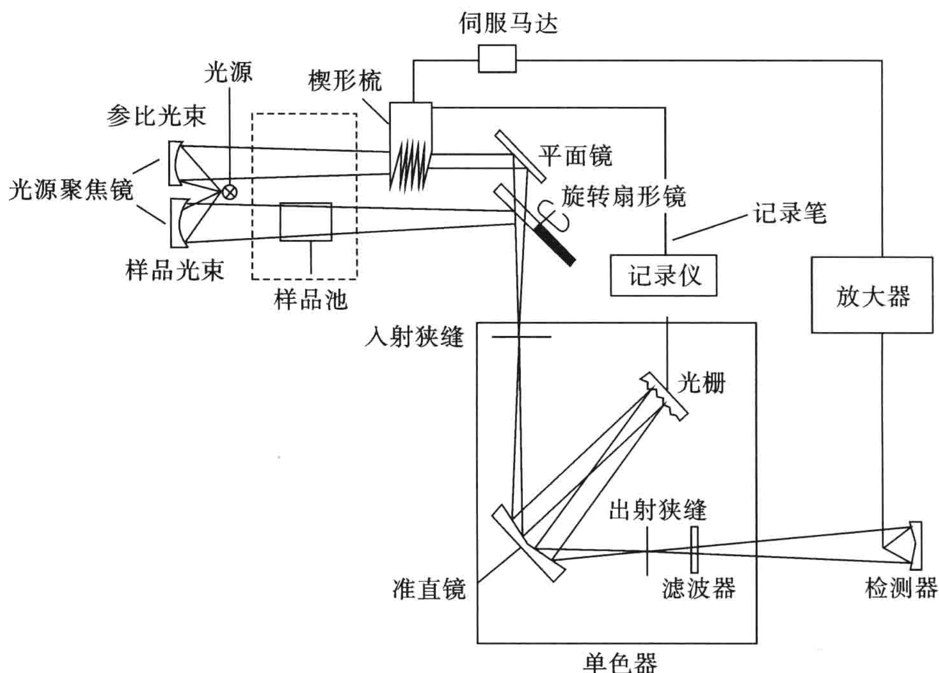


图 2.7　双光束红外光谱仪示意图

2.3.1.1　光源

理想的红外光源应该是能发射高强度连续红外辐射的物体。常用能斯特灯和硅碳棒等(二者工作温度 1000 ~ 1800 ℃)。能斯特灯(Nernst 灯):是由稀土金属氧化物烧结的空心或实心棒。能斯特灯的特点是具有负的电阻系数,温度升高,电阻下降。所以需预热装置,需加热到 700 ℃以上。硅碳棒是由碳化硅制成的中间细两端粗的实心棒。它的工作温度在 1200 ℃,其寿命长,发光面积大,特别是低波数区比 Nernst 灯具有更高的辐射能,但高温时有升华现象,需冷水冷却装置。

2.3.1.2　单色器

见图 2.7 双光束红外光谱仪示意图。单色器是仪器的核心部件。包括入射狭缝、准直镜、色散元件、出射狭缝等。其作用是把通过样品光路、参比光路进入入射狭缝的复合光色散为单色光,再逐一由出射狭缝射出,到达检测器。参比光束是用以补偿仪器内二氧化碳及水的吸收,同时也可以补偿光源强度的变化、单色器效率的变化及扫描中检测器对不同波数响应时灵敏度的变化等。早期的色散元件是用大结晶岩盐(如 KCl、NaCl、CsI 等)制成的棱镜。由于棱镜本身的缺陷,目前色散型红外光谱仪上采用光栅为色散元件。

2.3.1.3　检测器

其作用是将经色散而产生的红外单色光转为电信号。由于红外光量子能量低,输出电讯号弱,所以要求较高灵敏度的检测器。目前,色散型红外光谱仪常用真空热电偶和

Galay 池作为检测器。Galay 池常用于远红外的检测，其灵敏度比真空热电偶高得多，但寿命较短。

2.3.1.4　**工作原理**

由光源辐射的红外线，经凹面反射镜将平行光束聚焦后，反射出两束光，分别通过样品光路和参比光路。旋转扇形镜，不停地旋转，交替地把样品光束和参比光束送入单色器狭缝。扫描马达控制光栅转角，使单色光按频率（或波数）由高到低依次通过出射狭缝，再反射、聚焦在检测器上。若样品无吸收，两束光强度应相等，检测器上仅有稳定电压，而没有交变信号输出；当样品吸收红外光时，样品光路光束强度将减弱，参比光路和样品光路光能不等，该信号到达检测器，检测器随之输出相应的交变信号。输出的信号经倍增多级放大，驱动伺服马达带动梳形器上下移动，以调整参比光路的光能。扫描马达以光栅转动速率（即频率或波数横坐标）转动记录纸，而记录仪的笔则与楔形梳在一起作同步移动（即纵坐标），因而在记录纸上画出吸收峰强度随频率或波数而变化的曲线，即红外吸收光谱。

色散型红外光谱仪的辐射光需用狭缝控制，因此再经过色散到达检测器的光很弱，用来研究吸收强度弱的吸收谱带和痕量分析受到一定的限制；另外色散型红外光谱仪是扫描式的仪器，由于扫描需要一定的时间，因此色散型红外光谱仪不能与色谱法联用，也不适用于动态过程的研究。

2.3.2　傅立叶变换红外光谱仪（干涉型红外光谱仪）

20 世纪 70 年代研制的傅里叶变换红外光谱仪（Fourier transform infrared spectroscopy，简称 FT-IR）主要由两大部分组成，光学检测系统和计算机系统，见结构框图 2.8。

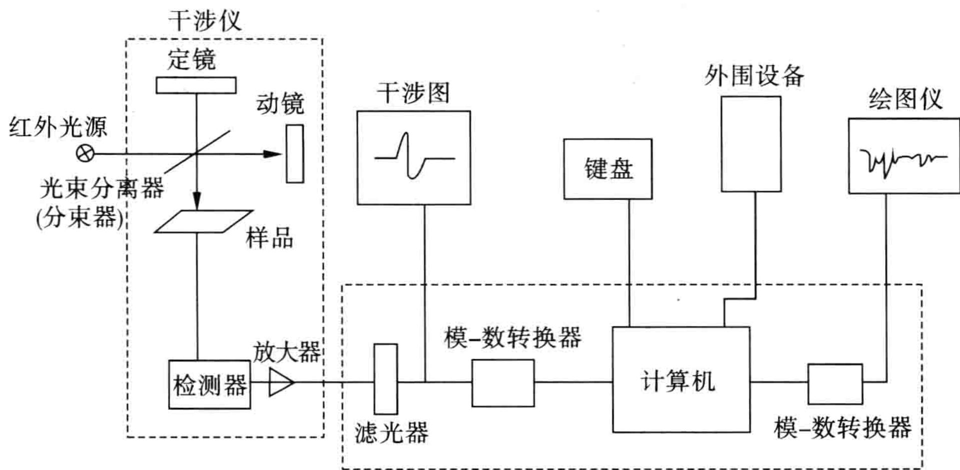


图 2.8　傅里叶变换红外光谱仪结构框图

迈克尔逊干涉仪是光学检测系统的核心部件，由光源、分束器、定镜、动镜、检测器等组成。由光源发出的未经调制的光射向光束分离器，光束分离器是一块半反射半投射的

膜片。射向光束分离器的光一部分投射过去射向动镜，一部分被反射，射向定镜。射向定镜的光束由定镜反射回来透过光束分离器，射向动镜的光束由动镜反射回来，再由光束分离器反射出去。当由定镜和动镜反射回来的光通过样品到达检测器时，由于光程差而产生干涉。得到一个光强度周期变化的余弦信号。单色光源只产生一种余弦信号，复合光源则产生对应各单色光频率的不同的余弦信号。这些信号强度相互叠加组合，得到一个对称形干涉图（相当于时间域的强度谱）。

频谱有两种显示方法：以频率为横坐标的频率域图谱和以时间为横坐标的时间域图谱。对于单一频率，两种模式同样简单明了；如果是多种频率的复合，时间域谱图就比较复杂。傅里叶变换可以将时间域谱图和频率域谱图相互转换。

计算机系统的作用是接受检测器输出的干涉图（相当于时间域的强度谱），对其进行傅里叶变换处理，使其还原成我们熟悉的光谱图（相当于频率域的强度谱）。若有吸收样品置于干涉仪光路中，则一些频率处红外光将被吸收，所产生的干涉图就会有所变化，经傅里叶变换后，反映在红外光谱上。

傅里叶变换型红外光谱仪革除了色散型红外光谱仪所必需的分光和狭缝元件，因此具有如下突出的优点：

（1）信号的“多路传输”优点，测量速度快。一张谱扫描不到一秒钟，最快可达到60 次/秒。

（2）具有较高的分辨率。色散型获得 0.1 ~ 0.2 cm^{-1} 的分辨率就很困难，而 FT-IR 整个光谱区可达 0.1 ~ 0.005 cm^{-1}。因为色散型的分辨率是由狭缝宽度来决定，而 FT-IR 型是由激光测定出的动镜行程来决定，所以后者的分辨率较高。

（3）灵敏度高。利用计算机储存、累加功能，可以多次测定，多次累加，提高信噪比，从而提高灵敏度；另外此类型无狭缝，输出能量较大，因此提高了灵敏度。此类型仪器可分析 10^{-9} g 样品，因此可分析弱谱带及进行痕量分析。

（4）波数精度高。波数是红外定性分析的关键性参数，因此测定精度非常重要。傅里叶变换红外光谱仪中其波数精度是由 He-Ne 激光所测动镜位置所决定，一般可准确到 0.01 cm^{-1}。

（5）光谱范围宽。可研究 10000 ~ 10 cm^{-1} 范围的光谱。

2.3.3 红外光谱实验方法

实验前波长需校准，以保证精确度，常用聚苯乙烯薄膜作校准物质。另外要求样品纯度大于98%，即使5%的杂质也可能产生强的“虚假峰”（spurious peaks），如图 2.9 所示，在测定叔丁基乙炔时，如含少量乙醚杂质，则在 1380 cm^{-1} 及 1120 cm^{-1} 处产生“虚假峰”；再则所测样品应不含水分，微量的水不仅会影响谱带位置、形状，而且将腐蚀吸收池岩窗。

2.3.3.1 固体样品

（1）压片法　将固体样品与金属卤化物晶体混合，压制成薄片检测。由于溴化钾在整个中红外区透明，因此被广泛使用于压片法中。将 1 ~ 2 mg 的样品和 100 ~ 200 mg 200 目 KBr 混合，研匀，在高压（68.95 ~ 103.4 MPa）下保持几分钟，即可得到厚约 1 mm 的透

明薄片。所测光谱图质量与混合的均匀程度有关。溴化钾压片法操作简单、需样量少。但 KBr 易吸水,即使经干燥处理也难免在 3450 cm^{-1} 和 1630 cm^{-1} 附近出现水的吸收带,且有时和某些样品出现多晶现象。还应注意某些样品(如酚类、有机酸、有机碱或其盐酸盐)可能会和溴化钾发生化学反应,在测其红外光谱时应加以注意。

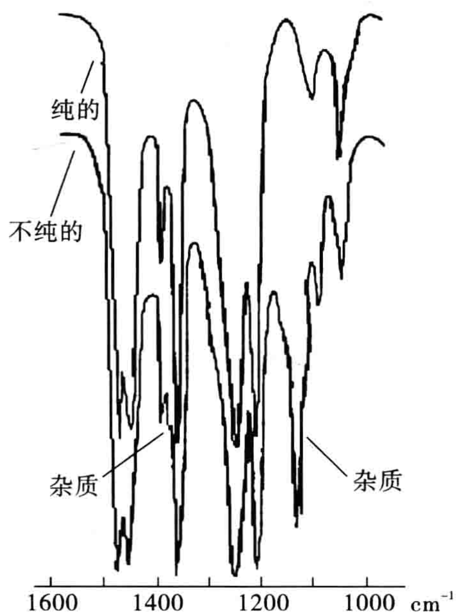


图 2.9　含少量乙醚杂质的叔丁基乙炔的红外光谱

(2)石蜡糊法　将 1 ~2 mg 的样品和 1 ~2 滴石蜡油混匀研成糊状。将此糊状物涂在窗片上,即可测其红外光谱。石蜡油仅适于低波数区(1300 ~400 cm^{-1}),高波数区可用全氟烃油(4000 ~1300 cm^{-1}),两者配合即可得完整的谱图。

(3)配成溶液　可溶在有机溶剂中制成溶液放在密封池里以纯溶剂在参比池中补偿进行测定。选用的溶剂是一些具有最简单结构的非极性溶剂,这样可减小缔合效应和干扰带。常用的溶剂有 CCl_4 和 CS_2 以及 $CHCl_3$。以 1350 cm^{-1} 为界,CCl_4 适于高波数区,CS_2 适于低波数区。图 2.10 为常见溶剂出现吸收带的范围。

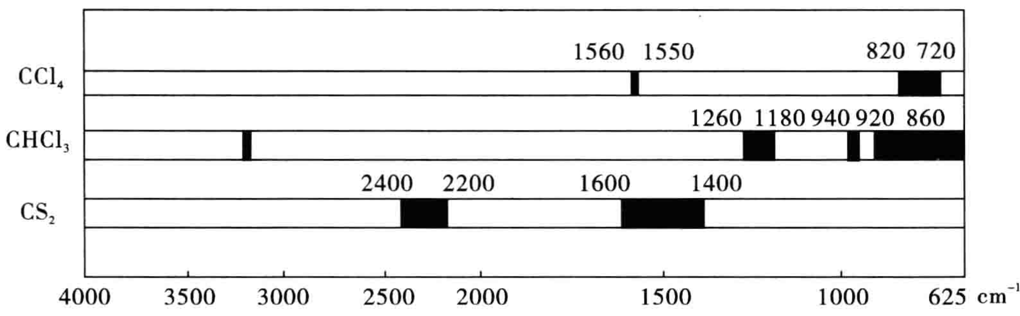


图 2.10　常见溶剂出现吸收带的范围

(4)衰减全反射技术(attenuated total reflectance, ATR)。ATR 技术是用一些折射率高的光学材料做成棱镜,将待测样品压成薄膜,贴在棱镜的背面。调整红外光的入射角,使红外光进入样品后的反射光发生全反射,在检测器接收到的全反射光由于样品吸收了某些波长的红外光,和未通过样品的反射光相比,频率和强度上都发生了变化。这些变化提供了待测样品的结构信息。由于依次反射,光能量衰减较大,检测到的峰强度太弱,反射光通过特殊设计的内反射镜,见图 2.11,经过 40 ~ 50 次反射后再检测,得到的谱带强度大大增强。

此项技术用于检测吸收特强或难以用一般技术制样的化合物以及不透明的覆盖物。例如高分子聚合物:橡胶、塑料、涂料、油漆等化合物。此类化合物既不溶于有机溶剂,也不能和碱金属卤化物研磨制成透明的薄片。

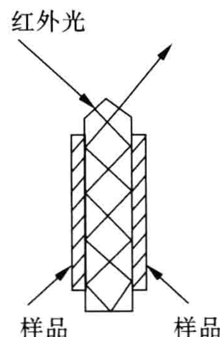


图 2.11　衰减全反射技术的反射棱镜

2.3.3.2　液体样品

纯的液体样品可在两个磨光的岩窗间制成薄膜进行测定,也可溶在有机溶剂中制成溶液放在密封池里以纯溶剂在参比池中补偿进行测定。多数有机化合物在 4000 ~ 625 cm^{-1} 光谱区内,使用 0.1 mm 液体池,样品液浓度在 0.1 g/ml 左右时,可得到较好的红外光谱。

2.3.3.3　气体样品

一般用气体池测量。气体池是以玻璃筒为主体,两端为岩盐窗片。池内气压在133.3 ~ 13332.2 Pa(1 ~ 100 mmHg)之间。

无论样品以何种方式、何种状态测定,样品厚度或浓度选择对于获得高分辨的红外光谱十分重要。一般控制吸收带透射率在 20% ~ 60%(吸收度 0.7 ~ 0.2)范围,最强吸收度透射率在 0 ~ 20% 之间。

2.4　有机化合物官能团特征频率

在有机化合物的结构鉴定中,主要是依赖一些“基团特征频率”来达到鉴定某些官能团的目的。从理论上来说,这相当于把涉及这些基团的简正振动从分子中分离出来,近似地认为分子中其他部分不会显著地影响这些基团的简正振动方式和它们的能级,从而使它具有相对“稳定”的红外吸收频率,实际上一个特定基团吸收的准确频率或波长与其分子内的环境和它的物理状态有关。熟悉基团特征频率,是解释红外光谱的基础。本节内容即广泛地讨论了这些基团特征频率及它们与分子结构的关系。在讲述这些具体知识之前,有必要先指出下面的一些经验和事实:

(1)基团频率的特征包括它的位置、强度和峰形。

(2)有鉴定价值的特征吸收峰大多位于 1400 cm^{-1} 以上和 900 cm^{-1} 以下。900 ~ 1400 cm^{-1} 是分子的“指纹区”,此区吸收带很多,且相互重叠严重。其中包括单键的伸缩振动、多原子分子的弯曲振动及骨架振动等。该区吸收受分子化学结构影响较大,所以

每一吸收带都归属较困难。出现在此区域的除了 C—O—C 和—SO_2—的强吸收外，大都不是稳定的特征频率，因此该区主要用于“指纹鉴定”，而不用于官能团的鉴定。

(3)4000 ~ 1400 cm^{-1}一般称为“官能团区”。特征的官能团如—OH、C ═O、CN 等的振动吸收频率大都出现在该区；另外分子结构的其他部分对此区吸收影响不大，如有影响，也有一定的规律可循；即使同波数附近有几种官能团的吸收，但往往依据各自吸收的峰形、峰强不同，可以区分是哪种官能团的吸收。由此可见，官能团区反映了分子的共性；而指纹区反映了分子的个性。

(4)当红外光谱中不存在某种基团的特征吸收峰时，比起存在这种官能团的特征吸收峰对于鉴定结构更有价值。例如某化合物在 1600 ~ 1800 cm^{-1}区域内没有强吸收峰，就可以肯定该化合物中没有任何含羰基的官能团，诸如醛、酮、羧酸、酯、酰胺、酰卤、酸酐等。

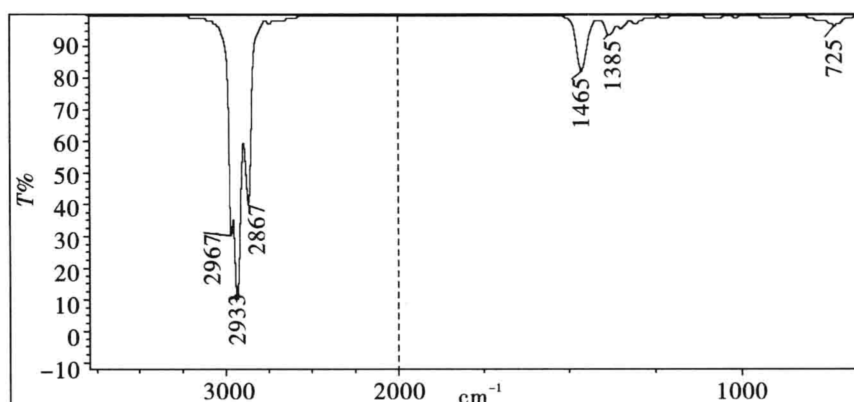
(5)红外光谱作为应用有机化学家的一种工具，实际应用中主要是依据特征官能团频率，由于我们并不只通过红外光谱进行结构鉴定，所以通常不必要对红外光谱进行详细的分析。

2.4.1 烷烃

烷烃(alkanes)类化合物的红外光谱包括 C—C 和 C—H 键的伸缩振动和弯曲振动。由于 C—C 键普遍存在于有机化合物中，其吸收不具有特征性，对结构鉴定通常没什么价值，因此本节不加以讨论。所以烷烃的吸收只讨论 C—H 键的伸缩和弯曲振动。烷烃类化合物的 C—H 键的吸收频率特征见表 2.2，图 2.12 是典型的直链烷烃正癸烷的红外光谱图。

表 2.2 烷烃的特征吸收频率

振动类型	说 明
ν_{C-H}	均在 3000 cm^{-1}以下，一般在 3000 ~ 2830 cm^{-1}之间。甲基的不对称伸缩振动($\nu_{as}CH_3$)和对称伸缩振动(ν_sCH_3)分别在 2962 cm^{-1}和 2872 cm^{-1}。亚甲基的不对称伸缩振动($\nu_{as}CH_2$)和对称伸缩振动(ν_sCH_2)分别在 2926 cm^{-1}和 2853 cm^{-1}处
δ_{C-H}	甲基的对称弯曲振动(δ_sCH_3)和不对称弯曲振动($\delta_{as}CH_3$)分别在 1375 cm^{-1}和 1465 cm^{-1}处；亚甲基仅在 1465 cm^{-1}处有剪式振动谱带(δ_sCH_2)吸收。和饱和碳相连时，甲基的δ_s位置相当固定；异丙基、偕二甲基、叔丁基中甲基变形为双峰，有鉴别意义



2967 cm^{-1}　甲基的不对称伸缩振动（ $\nu_{as}CH_3$）

2933 cm^{-1}　亚甲基的不对称伸缩振动（ $\nu_{as}CH_2$）

2867 cm^{-1}　亚基和亚甲基的对称伸缩振动（ $\nu_{s}CH_3$； $\nu_{s}CH_2$）

1465 cm^{-1}　甲基和亚甲基的弯曲振动（ $\delta_{as}CH_3$； $\delta_{s}CH_2$）

1385 cm^{-1}　甲基的对称弯曲振动（ $\delta_{s}CH_3$）

725 cm^{-1}　亚甲基的平面摇摆振动（ $\delta_{s}CH_2$）

图 2.12　正癸烷的红外光谱图

解析烷烃红外光谱时需注意以下几点：

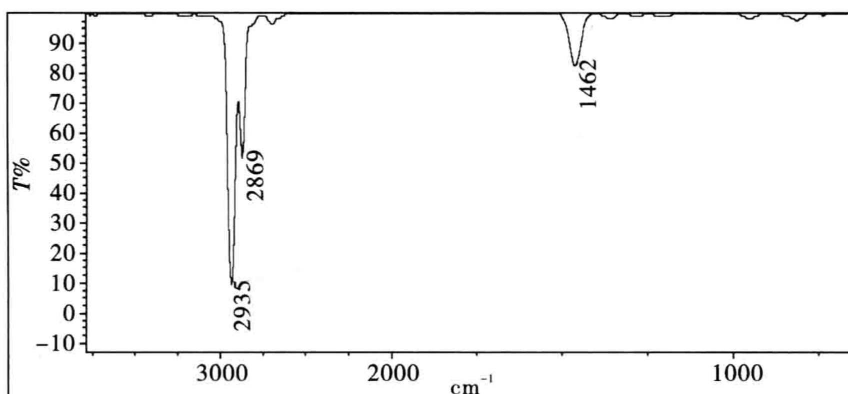
(1)饱和烷烃 ν_{C-H}一般在3000 ~ 2830 cm^{-1}之间。若甲基连在O或N上，在2830 cm^{-1}以下出现尖锐的吸收峰；若甲基或亚甲基连在羰基上，则 ν_{C-H}显著减弱，有时甚至看不见；甲基的 δ_{C-H}移至1360 cm^{-1}，且强度增加，甚至大于1465 cm^{-1}峰。

(2)1375 cm^{-1}峰的出现，是化合物中存在甲基的证明。此带峰形尖，中等强度，一般比1460峰弱。若是环烷烃则不出现此峰，图2.13为环己烷的红外光谱图。

(3)饱和烷烃 δ_{C-H}对结构变化十分敏感，有"异丙基和叔丁基分裂"现象。见表2.3。

表 2.3　"异丙基和叔丁基分裂"现象

	乙基	异丙基	偕二甲基	叔丁基
δ_{C-H}(cm^{-1})	1375	1385；1370		1395；1368
		(两峰强度大约相等)		(两峰强度不等)
骨架振动(cm^{-1})		1170;1150	1215;1195	1250;1210



2935 cm^{-1}　亚甲基的不对称伸缩振动（$\nu_{as}CH_2$）

2869 cm^{-1}　亚甲基的对称伸缩振动（$\nu_{as}CH_2$）

1462 cm^{-1}　亚甲基的剪式弯曲振动（$\nu_{s}CH_2$）

图 2.13　环己烷的红外光谱图

例如图 2.14 为"异丙基和叔丁基分裂"现象。但是该规律也有例外，所以在 1375 cm^{-1}处发生裂分的化合物不一定含有异丙基或叔丁基。当与环相连的乙酰基上的甲基峰常裂分为双峰。例如乙酸环己醇酯在 1379 cm^{-1}和 1365 cm^{-1}处出现双峰。另外并非所有含异丙基和叔丁基的化合物的裂分峰强度比都符合规律。一般只有当异丙基和叔丁基远离电子效应中心时，规律性较强。

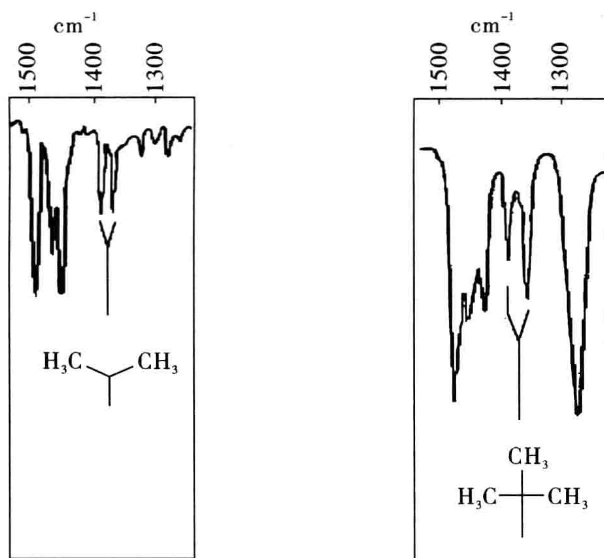


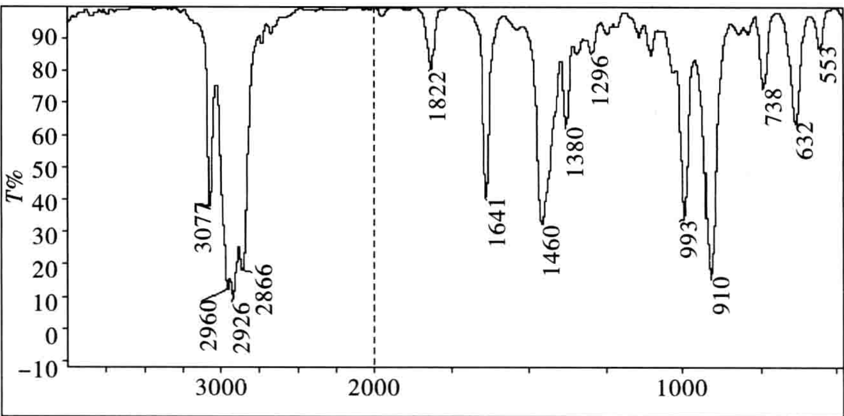
图 2.14　"异丙基和叔丁基分裂"现象

(4)—$(CH_2)_n$的平面摇摆振动(即所有亚甲基在同相内摇摆),当 $n<4$ 时,该峰强度较弱,碳链增加,强度递增,当 $n>4$ 时,在 720 cm^{-1} 有明显的吸收峰,见图 2.12。CH_3—CH_2— CH_2—的亚甲基平面摇摆振动吸收峰在 734 cm^{-1};CH_3—CH_2—的亚甲基平面摇摆振动吸收峰在 775 cm^{-1},此峰常用来验证乙基的存在。

(5)环烷烃:首先环烷烃中没有甲基的不对称伸缩振动($\nu_{as}CH_3$)1375 cm^{-1}峰;另外由于环张力的作用使亚甲基的 C—H 伸缩振动移向高波数,例如环丙烷的 C—H 伸缩振动会大于 3000 cm^{-1}。

2.4.2 烯烃

和烷烃相比,烯烃(alkenes)分子的 C ═C 双键以及═C—H 具有其特有的吸收频率。表 2.3 为烯烃的特征吸收频率,图 2.15 为 1-己烯的红外光谱图。



3077 cm^{-1}　烯氢的伸缩振动($\nu_{=C-H}$)

2960 cm^{-1}　甲基的不对称伸缩振动($\nu_{as}CH_3$)

2926 cm^{-1}　亚甲基的不对称伸缩振动($\nu_{as}CH_2$)

2866 cm^{-1}　甲基和亚甲基的对称伸缩振动(ν_sCH_3; ν_sCH_2)

1460 cm^{-1}　甲基和亚甲基的弯曲振动($\delta_{as}CH_3$; δ_sCH_2)

1380 cm^{-1}　甲基的对称弯曲振动(δ_sCH_3)

910 cm^{-1}; 990 cm^{-1}　烯氢的面外弯曲振动($\delta_{=C-H}$)

1822 cm^{-1}　烯氢面外变曲910 cm^{-1}的倍频峰

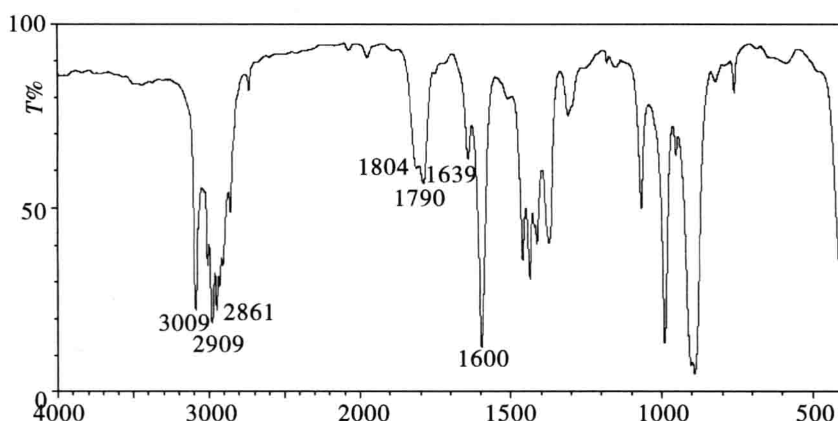
图 2.15　1-己烯的红外光谱图

表 2.3　烯烃的特征吸收频率

振动类型	说 明
$\nu_{C=C}$	一般在 1600 ~ 1675 cm^{-1}，该峰一般较弱。C ═C 的对称性增加，则 $\nu_{C=C}$ 逐渐减弱，直至观察不到
$\nu_{=C-H}$	大于 3000 cm^{-1}，依此可判断为不饱和化合物。$\delta_{=C-H}$ 烯烃的面内弯曲振动在 1416 处，鉴定意义不大。其面外弯曲振动位于 1000 ~ 650 cm^{-1}(s)，是烯烃光谱中最有价值的信息，该谱带在烯烃光谱中往往也是较强的，可以帮助判断烯属类型

解析烯烃红外光谱时需注意以下几点：

若 C ═ C 有共轭效应时，$\nu_{C=C}$ 吸收频率向低波数移动，且强度增大，例如—CO—C ═C(1600 cm^{-1})，Ar—C ═C(1630 cm^{-1})；共轭的 C ═C 键振动偶合产生两个吸收带分别位于 1610 cm^{-1} 和 1650 cm^{-1} 处。如图 2.16 异戊二烯的红外光谱，其中C ═C 双键的对称伸缩振动偶极矩变化较小，因此 1650 cm^{-1} 处吸收较弱。



3009 cm^{-1}　烯氢的伸缩振动（$\nu_{=C-H}$）

2909 cm^{-1}　甲基的不对称伸缩振动（$\nu_{as}CH_3$）

2861 cm^{-1}　甲基的对称伸缩振动（$\nu_{s}CH_3$）

1804 cm^{-1}；1790 cm^{-1}　倍频和复合频谱带

1639 cm^{-1}；1600 cm^{-1}　C═C双键的伸缩振动（$\nu_{C=C}$）

图 2.16　异戊二烯的红外光谱

根据 $\nu_{C=C}$ 和 $\delta_{=C-H}$ 可判断烯烃的烯属类型及顺反结构。见表 2.5

表 2.5　各烯属类型的特征吸收

烯属类型	$\nu_{C=C}$	$\delta_{=C-H}$
$RCH=CH_2$	1648 ~ 1638	~990; ~910(s)
$RCH=CHR$(顺)	1662 ~ 1626(v)	~700(s)
$RCH=CHR$(反)	1678 ~ 1668(v)	~970(s)
$R_2C=CH_2$	1658 ~ 1648(m)	~890(s)
$RCH=CR_2$	1675 ~ 1665(w)	~815(m)
$R_2C=CR_2$	1675 ~ 1665	—

s = 强；m = 中；w = 弱；v = 可变的

3000 cm^{-1}处可作为判断饱和 C—H 和不饱和 C—H 伸缩振动的分水岭。

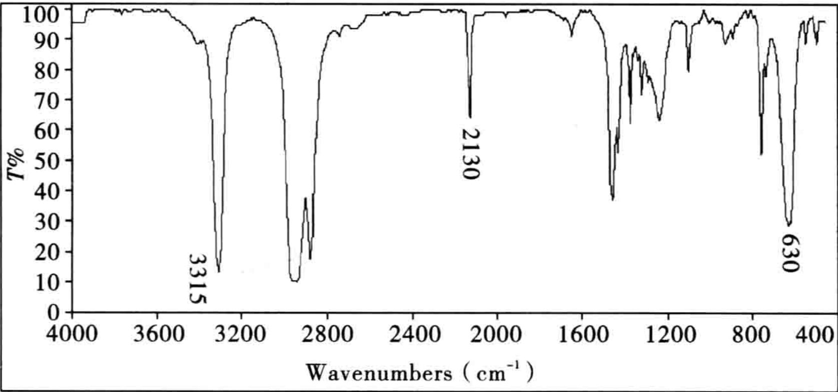
2.4.3　炔烃及丙二烯烃

炔烃分子的特征吸收为 C≡C 和≡C—H 键的伸缩振动吸收。表 2.6 为炔烃的特征吸收频率，图 2.17 为 1-己炔的红外光谱图。

表 2.6　炔烃的特征吸收频率

振动类型	说 明
$\nu_{C\equiv C}$	2260 ~ 2100 cm^{-1}，该带虽不太强，但干扰少，易辨认。末端炔烃 $\nu_{C\equiv C}$吸收在 2150 ~ 2100 cm^{-1}，对称炔烃无 $\nu_{C\equiv C}$吸收。实际上，除末端炔烃外，大多数非对称的二取代炔烃的 $\nu_{C\equiv C}$吸收都很弱，常观察不到
$\nu_{\equiv C-H}$	3300 cm^{-1}处尖锐具有中等强度的吸收峰。比缔合 ν_{O-H}弱，比 ν_{N-H}吸收强，另外其谱带是三者中最窄的。相态改变或改用极性不同的溶剂测定对该谱带频率有一定影响，但位移一般不超过 40 cm^{-1}
$\delta_{\equiv C-H}$	在 700 ~ 610 cm^{-1}出现强而宽的吸收，且常在 1250 cm^{-1}处有其倍频带，也很宽，但很弱。此位置受干扰较小，有时易认

累积双键体系中的双键发生 $\nu_{C=C=C}$强烈偶合作用产生两条谱带 1950(s)、1060 cm^{-1}，$\nu_{=C=C-H}$在 3080 cm^{-1}。



3315 cm^{-1}　炔烃的碳氢伸缩振动（$\nu_{\equiv C-H}$）

2130 cm^{-1}　炔烃C≡C键的伸缩振动（$\nu_{C\equiv C}$）

630 cm^{-1}　炔烃碳氢的弯曲振动（$\delta_{\equiv C-H}$）

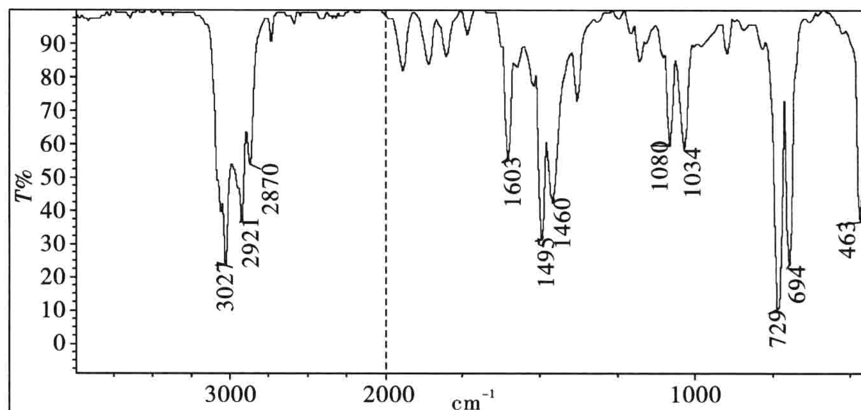
图 2.17　1-己炔的红外光谱图

2.4.4 芳烃

芳烃(aromatic hydrocarbons)的红外光谱有多条特征谱带,因此利用红外光谱鉴定芳环的存在是比较容易的。芳烃化合物最特征的吸收为芳环的骨架振动和芳氢的弯曲振动吸收,见表 2.7。例如图 2.18 为甲苯的红外光谱图。

表 2.7　芳烃的特征吸收频率

振动类型	说 明
$\nu_{骨架}$	芳环骨架振动吸收可出现四个吸收峰:1600 cm^{-1},1580 cm^{-1},1500 cm^{-1},1450 cm^{-1},其中 1600 cm^{-1},1500 cm^{-1}具有较强的鉴定意义
$\nu_{=C-H}$	3100 ~ 3000 cm^{-1},有助于判断芳环的存在
$\delta_{=C-H}$	900 ~ 675 cm^{-1}出现较强的芳氢面外弯曲振动,这些极强的吸收是由于苯环上相邻C—H振动强烈偶合而产生的。结合其倍频谱带 2000 ~ 1650 cm^{-1},可判断苯环上的取代情况



3027 cm^{-1}　芳氢的伸缩振动（$\nu_{=C-H}$）

2921 cm^{-1}；2870 cm^{-1}；1460 cm^{-1}等参见图2.12

2000~1650 cm^{-1}　倍频或复合频谱带

1603 cm^{-1}；1499 cm^{-1}；1460 cm^{-1}　芳环骨架振动（$\nu_{骨架}$）

729 cm^{-1}；694 cm^{-1}　芳氢的面外弯曲振动（$\delta_{=C-H}$）

463 cm^{-1}　环上C═C面外弯曲振动

图 2.18　甲苯的红外光谱图

解析芳环化合物的红外光谱时需注意以下几点：

(1) $\nu_{骨架}$的四个吸收峰具有不同的鉴定意义。

1600 cm^{-1}：除苯和高对称的多取代苯外均出现此峰。可作为芳环鉴定峰之一，强度较 1500 峰弱。

1580 cm^{-1}：当芳环与不饱和基或带孤电子对基团共轭时，该谱带变得显著。一般烃基苯观察不到，因此该峰可作为判断是否有芳环共轭的依据。

1500 cm^{-1}：该带是芳环存在的最直接证据。一般强度较大且随着取代基极性增加其强度同 1600 cm^{-1}带一同增强。

1450 cm^{-1}：该带常与δ_{C-H}(饱和)重叠，应用价值不大。

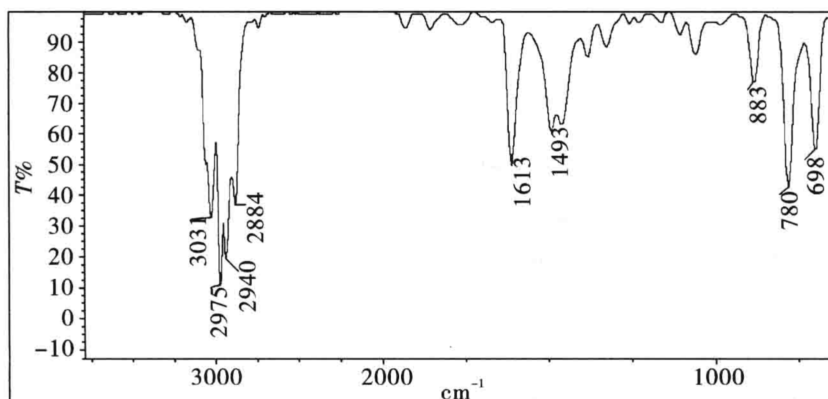
(2) $\delta_{=C-H}$在 900 ~ 675 cm^{-1}出现较强的芳氢面外弯曲振动，这些极强的吸收是由于苯环上相邻 C—H 振动强烈偶合而产生的。芳环化合物具有不同的相邻氢个数，便具有不同的芳氢面外弯曲振动吸收。结合其倍频谱带 2000 ~ 1650 cm^{-1}，可判断苯环上的取代情况，见表 2.8 为不同芳环取代的吸收特征。

表 2.8　不同芳环取代的吸收特征

相邻氢的个数	吸收特征
孤立 H	880±20 cm^{-1}
两个相邻 H	810±20 cm^{-1}
三个相邻 H	780±20 cm^{-1}
四个相邻 H	755±20 cm^{-1}
五个相邻 H	750±20 cm^{-1}

此规律仅当取代基是烷基时，才较为可靠；但倍频谱带区域的图像与取代基性质基本无关（强极性除外），只与取代形式有关，此区较弱，测定时应加大样品浓度 5 ~ 10 倍。

因此单取代苯在 700 cm^{-1}和 750 cm^{-1}出现两个较强的吸收峰，700 cm^{-1}峰与整个环的振动有关；邻位取代苯在 755 cm^{-1}处出现一个强峰；间位取代苯分别在 700、780、880 cm^{-1}处出现吸收峰，其中 780 cm^{-1}峰较强，880 cm^{-1}峰较弱；对位取代苯在 810 cm^{-1}处出现一个强峰。稠环芳环化合物的芳氢面外弯曲振动依此类推。例如图 2.19 为3-乙基甲苯的红外光谱图。



3031 cm^{-1}　芳氢的伸缩振动（$\nu_{=C-H}$）

2975 cm^{-1}；2940 cm^{-1}；2884 cm^{-1}等参见图2.12

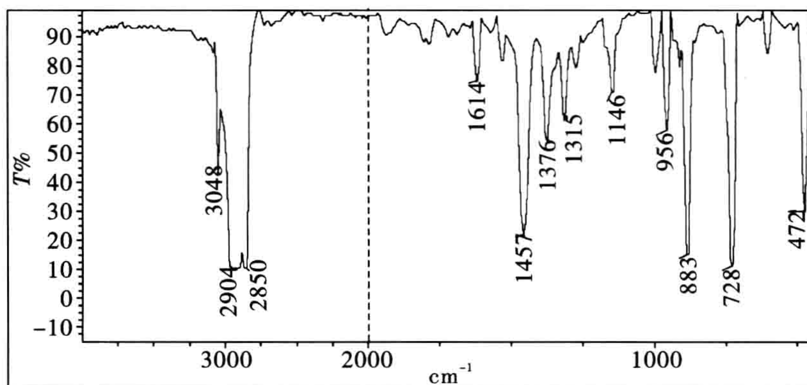
2000~1650 cm^{-1}　倍频或复合频谱带

1613 cm^{-1}；1493 cm^{-1}　芳环骨架振动（$\nu_{骨架}$）

883 cm^{-1}；780 cm^{-1}；698 cm^{-1}　芳氢的面外弯曲振动（$\delta_{=C-H}$）

图 2.19　3-乙基甲苯的红外光谱图

(3) 稠环芳烃和单环芳烃类似，在三个区域出现特征吸收峰。$\nu_{骨架}$也常出现 1600、1500 峰，出现范围稍宽一些。$\delta_{=C-H}$原则上与单环芳烃类似。例如图 2.20 为蒽的红外光谱图。



3048 cm^{-1}　芳氢的伸缩振动（$\nu_{=C-H}$）

2904 cm^{-1}；2850 cm^{-1}等参见图2.12

2000–1650 cm^{-1}　倍频或复合频谱带

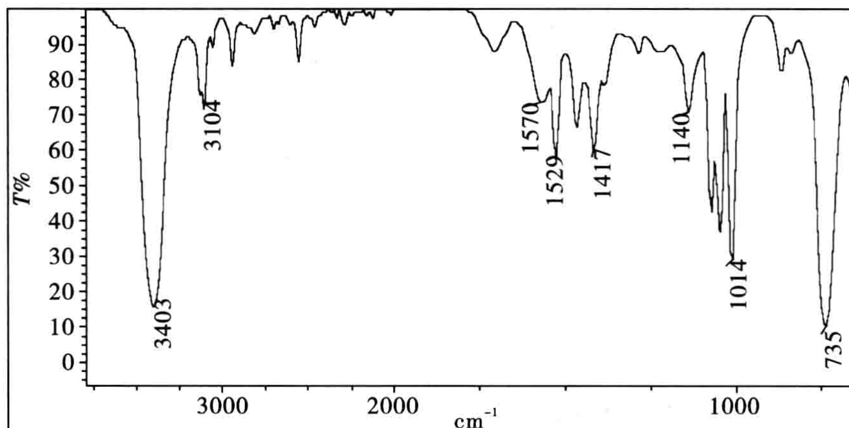
1614 cm^{-1}；1457 cm^{-1}　芳环骨架振动（$\nu_{骨架}$）

883 cm^{-1}；　芳氢的面外弯曲振动（$\delta_{=C-H}$）

472 cm^{-1}　环上C═C面外弯曲振动

图 2.20　蒽的红外光谱图

杂环芳香化合物的 $\nu_{骨架}$ 在 1650 ~ 1350 cm^{-1} 区域。例如六元环大约在 1605、1575、1480、1430 cm^{-1}处出现吸收峰；而五元环在 1590、1490、1400 cm^{-1}处出现吸收峰。其 $\nu_{=C-H}$ 位于 3100 ~ 3000 cm^{-1}，五元杂环芳氢至少有一个峰大于 3100 cm^{-1}。$\delta_{=C-H}$较为特征，也是与取代类型有关（含 N 杂环，可把环上杂原子作为取代基对待）。图 2.21 为吡咯的红外光谱图。



3403 cm^{-1}　N—H伸缩振动

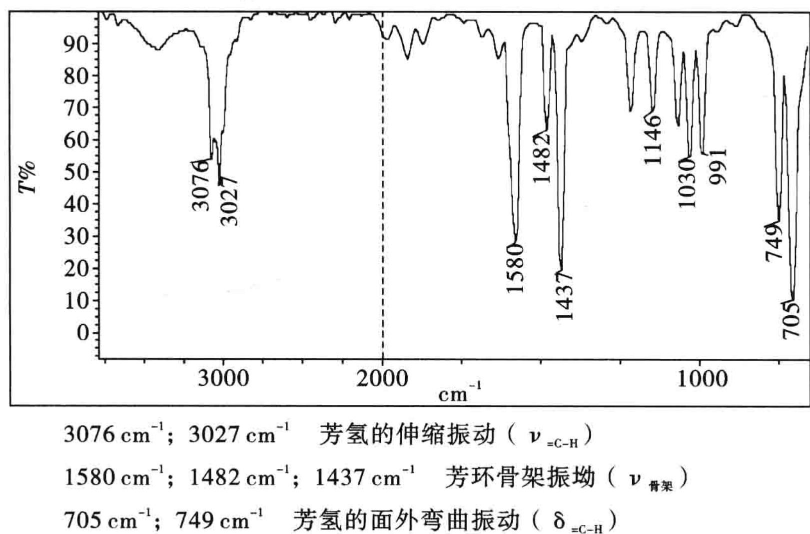
3104 cm^{-1}　芳氢的伸缩振动（$\nu_{=C-H}$）

1570 cm^{-1}；1529 cm^{-1}；1417 cm^{-1}　芳环骨架振动（$\nu_{骨架}$）

735 cm^{-1}　芳氢的面外弯曲振动（$\delta_{=C-H}$）

图 2.21　为吡咯的红外光谱图

图 2.22 为吡啶的红外光谱图。



3076 cm⁻¹; 3027 cm⁻¹ 芳氢的伸缩振动（$\nu_{=C-H}$）

1580 cm⁻¹; 1482 cm⁻¹; 1437 cm⁻¹ 芳环骨架振坳（$\nu_{骨架}$）

705 cm⁻¹; 749 cm⁻¹ 芳氢的面外弯曲振动（$\delta_{=C-H}$）

图 2.22 吡啶的红外光谱图

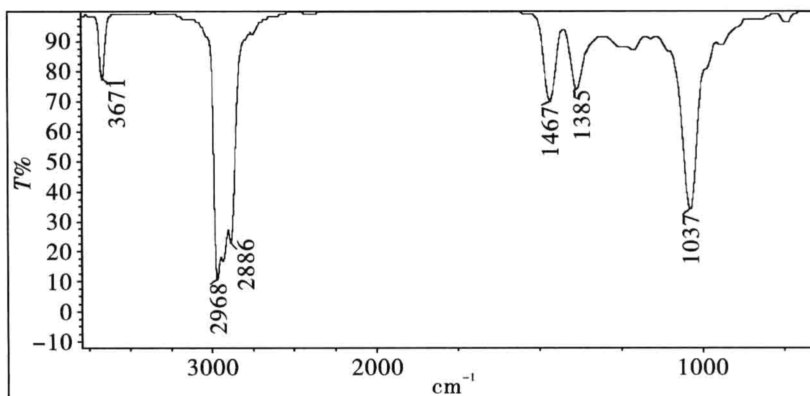
2.4.5 醇和酚

在醇和酚类化合物的红外光谱中最特征的为 O—H 和 C—O 键的伸缩振动吸收。表 2.9 为醇和酚类化合物的特征吸收频率。

表 2.9 醇和酚的特征吸收频率

振动类型	说 明
ν_{O-H}	未形成氢键的 ν_{O-H} 在 3690 ~ 3600 cm^{-1} 区域出现峰形尖锐的强的吸收峰,此峰一般只在蒸气或在非极性溶剂的稀溶液中才出现。缔合态的二聚体在 3600 ~ 3500 cm^{-1} 区域出现吸收峰,多聚体在 3400 ~ 3200 cm^{-1} 区域出现强的吸收峰
δ_{O-H}	O—H 的面内弯曲振动在 1200 ~ 1500 cm^{-1} 出现较宽的吸收峰;而面外弯曲振动在 650 cm^{-1} 左右。ν_{C-O} 在 1300 ~ 1000 之间,可用于帮助确定羟基的种类

图 2.23 为气态 2-甲基-1-戊醇的红外光谱。



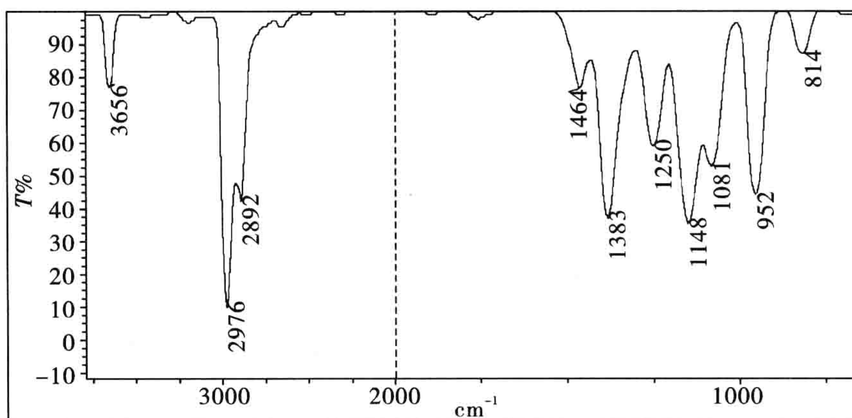
3671 cm^{-1}　未形成氢键的羟基伸缩振动（ν_{O-H}）

2968 cm^{-1}；2886 cm^{-1}；1467 cm^{-1}；1385 cm^{-1}参见图2.12

1037 cm^{-1}　C—O伸缩振动（ν_{C-O}）

图 2.23　气态 2-甲基-1-戊醇的红外光谱

图 2.24 为气态异丙醇的红外光谱。



3656 cm^{-1}　未形成氢键的羟基伸缩振动（ν_{O-H}）

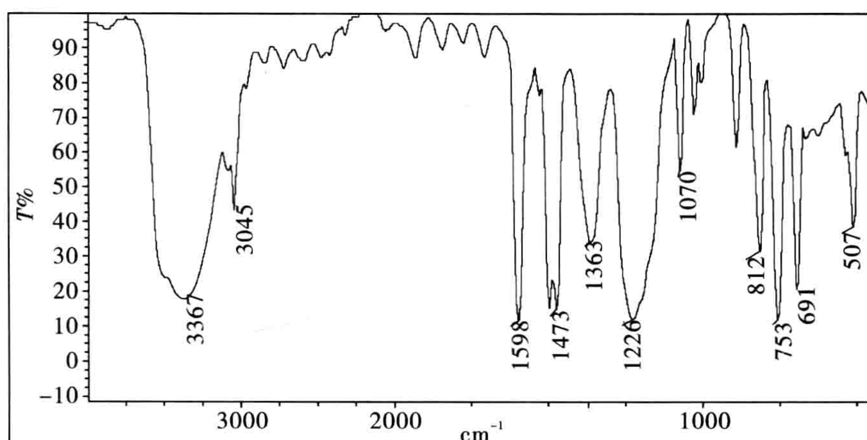
2976 cm^{-1}；2892 cm^{-1}；1464 cm^{-1}；1383 cm^{-1}参见图2.12

1250 cm^{-1}　O—H面内弯曲振动（δ_{O-H}）

1148 cm^{-1}　C—O伸缩振动（ν_{C-O}）

图 2.24　气态异丙醇的红外光谱

图 2.25 为苯酚的红外光谱



3367 cm^{-1}　形成氢键的羟基伸缩振动（ν_{O-H}）

3045 cm^{-1}；1598 cm^{-1}；1473 cm^{-1}；753 cm^{-1}等参见图2.18

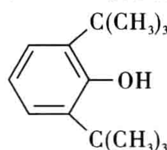
1363 cm^{-1}　O—H面内弯曲振动（δ_{O-H}）

1226 cm^{-1}　C—O伸缩振动（ν_{C-O}）

图 2.25　苯酚的红外光谱

解析醇和酚类化合物的红外光谱时需注意以下几点：

(1)稀释到一定程度，聚合态、游离态同时存在，两种峰可同时出现。若—OH 邻位有杂原子，则可形成分子内氢键，使 ν_{O-H}低于游离态，谱带加宽，但仍比分子间缔合态窄。分子间和分子内氢键可利用浓度来区别，溶液稀释时，ν_{O-H}无变化的为分子内氢键。若—OH 邻位有空间阻碍阻止氢键形成，ν_{O-H}移向高波数，峰形变尖。例如下面的化合物即使是纯样品的光谱，也看不到缔合的 O—H 吸收。



(2)伯醇的 ν_{C-O}一般在 1050 cm^{-1}附近；仲醇在 1125 cm^{-1}附近；叔醇在 1200 cm^{-1}附近；而酚类一般出现在 1300～1200 cm^{-1}区域。这是由于 C—O 键伸缩振动与相邻的C—C键伸缩振动之间偶合存在差异，导致 ν_{C-O}的不同，因此根据 ν_{C-O}的位置可确定伯、仲、叔醇或酚类。若邻碳不饱和或环状结构使 ν_{C-O}向低波数移动约 30 cm^{-1}。例如 Ph—CH_2—OH的 ν_{C-O}吸收位于 1017 cm^{-1}。

(3)羟基伸缩振动吸收峰按其类型及缔合方式不同而异。例如邻羟甲基二苯乙炔在稀四氯化碳溶液中有四种羟基峰：



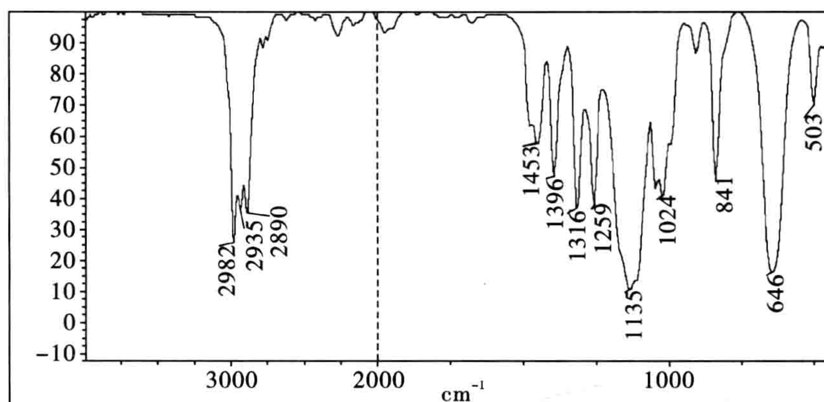
	游离羟基	缔合羟基	缔合羟基	缔合羟基
ν_{O-H}(cm^{-1})	3637	3617	3580	3507
比例%	25	40	15	20
强度	40	65	20	35

2.4.6 醚

在醚(ethers)类化合物的红外光谱中只有 C—O 键的伸缩振动吸收较为特征。表 2.10为醚类化合物的特征吸收频率。图 2.26 为氯甲基乙基醚的红外光谱。

表 2.10 醚类化合物的特征吸收频率

振动类型	说 明
ν_{C-O-C}	醚类对称伸缩振动吸收较弱,其不对称吸收在 1300 ~ 1000 之间,饱和脂肪醚大约位于 1120 cm^{-1}处,峰较强;烷基芳基醚(或芳醚)位于 1250 cm^{-1}处



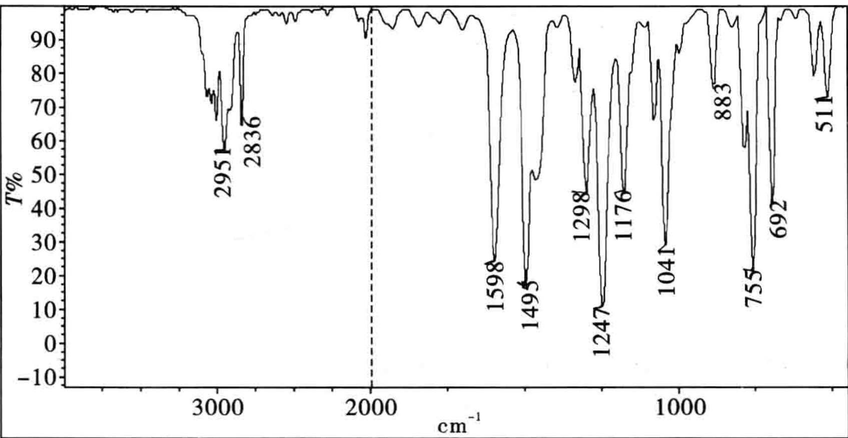
2982 cm^{-1}; 2935 cm^{-1}; 2890 cm^{-1}; 1453 cm^{-1}等参见图2.12

1135 cm^{-1}　C—O—C不对称伸缩振动（ν_{C-O-C}）

646 cm^{-1}　C—Cl伸缩振动（ν_{C-Cl}）

图 2.26 氯甲基乙基醚的红外光谱

图 2.27 为苯甲醚的红外光谱。



2951 cm⁻¹；2836 cm⁻¹等参见图2.12

3045 cm⁻¹；1598 cm⁻¹；1495 cm⁻¹；755 cm⁻¹；692 cm⁻¹等参见图2.18

1247 cm⁻¹ C—O—C不对称伸缩振动（ν_{C-O-C}）

图 2.27 苯甲醚的红外光谱

烷基芳基醚和芳醚可利用 C—H 的吸收来区别，也可利用烷基芳基醚的对称伸缩振动 1120 ~ 1030 cm^{-1}(m)。ν_{C-O-C}对分子结构环境的改变甚为敏感，且位于“指纹区”，因此单凭 ν_{C-O-C}确定醚键较为困难。另外 ν_{C-O-C}、ν_{C-C-C}虽然出现在同一区域，但一般前者较强。

2.4.7 羰基化合物

由于羰基在振动中偶极矩变化较大，因而是红外光谱中吸收最强的峰之一。在羰基类化合物(carbonyl compounds)的红外光谱中羰基的伸缩振动吸收最为特征。$\nu_{C=O}$吸收位于 1850 ~ 1650 cm^{-1}。羰基类化合物的特征吸收频率如表 2.11。

表 2.11 各种羰基化合物特征吸收频率

化合物类型	酰氯	酸酐	酯	醛	酮	羧酸	酰胺
$\nu_{C=O}$位置(cm^{-1})	1800	1760	1735	1725	1715	1710	1690

因此可根据羰基的位置初步推断为何类羰基化合物。

2.4.7.1 醛类

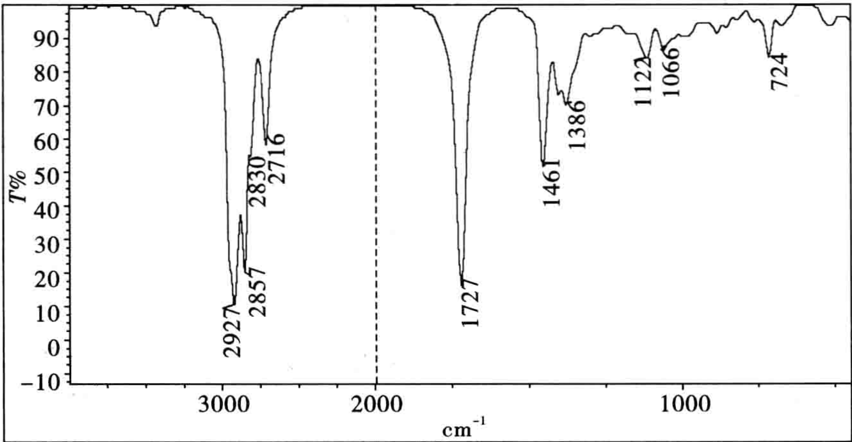
醛类(aldehydes)分子的特征吸收为 C ═O 和醛氢的伸缩振动吸收。表 2.12 为醛类

化合物的特征吸收频率。

表 2.12 醛类化合物的特征吸收频率

振动类型	说 明
$\nu_{C=O}$	1725 cm^{-1} 附近。共轭使吸收峰向低波数方向移动。一般饱和脂肪醛的 $\nu_{C=O}$ 吸收在 1740 ~ 1720 cm^{-1} 区域;α、β-不饱和醛的吸收在 1705 ~ 1685 cm^{-1} 区域;芳香醛位于 1715 ~ 1695 cm^{-1} 区域
Fermi 共振	醛氢中 C—H 伸缩振动与 C—H 面内弯曲振动的倍频峰发生 Fermi 共振,在 2750 cm^{-1}、2850 cm^{-1} 处产生两个尖锐弱峰。一般烷基的 C—H 伸缩振动不会低于 2800 cm^{-1},因此 2750 cm^{-1} 峰具有较强的鉴定意义,常常依据此峰区别醛和酮

例如图 2.28 为壬醛的红外光谱,图 2.29 为苯甲醛的红外光谱。

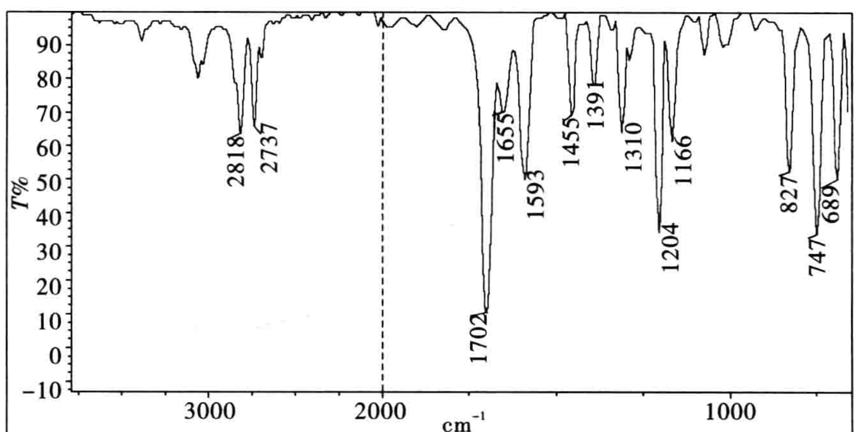


2927 cm^{-1}; 2857 cm^{-1}; 1461 cm^{-1}; 1386 cm^{-1}参见图2.12

2830 cm^{-1}; 2716 cm^{-1} 醛氢的Fermi共振

1727 cm^{-1} 羰基伸缩振动($\nu_{C=O}$)

图 2.28 壬醛的红外光谱



1593 cm^{-1}；1455 cm^{-1}；747 cm^{-1}；689 cm^{-1}等参见图2.18

2818 cm^{-1}；2737 cm^{-1} 醛氢的Fermi共振

1702 cm^{-1} 羰基伸缩振动（$\nu_{C=O}$）

图 2.29 苯甲醛的红外光谱

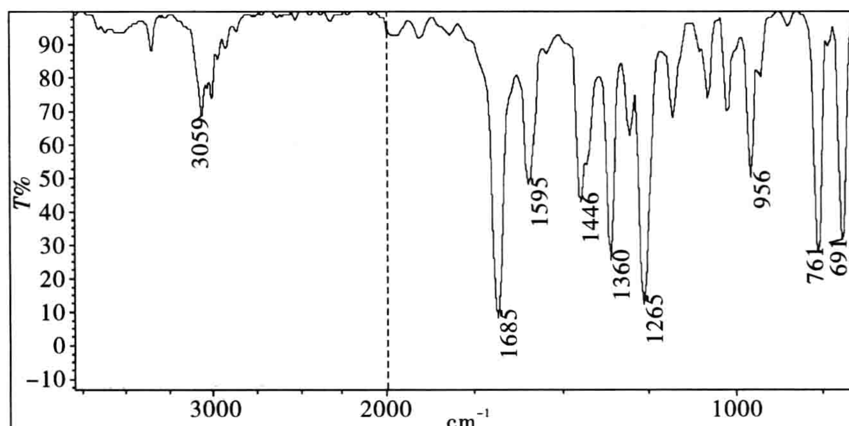
2.4.7.2 酮类

酮类(ketones)分子的特征吸收只有 C ═O 的伸缩振动吸收,因此往往是排除为其他的羰基化合物以后,才可确定为酮类化合物。表 2.13 为酮类化合物的特征吸收频率。

表 2.13 酮类化合物的特征吸收频率

振动类型	说 明
$\nu_{C=O}$	1715 cm^{-1}附近。共轭使吸收峰向低波数方向移动。连吸电子基团使 $\nu_{C=O}$向高波数方向移动;连推电子基团使 $\nu_{C=O}$向低波数方向移动。一般 α,β-不饱和酮的吸收在 1685 ~ 1665 cm^{-1}区域;芳香酮位于 1700 ~ 1680 cm^{-1}区域;α-卤代酮 1745 ~ 1725 cm^{-1};α-二酮(双乙酰)位于 1730 ~ 1710 cm^{-1};β-二酮的烯醇式在 1640 ~ 1540 cm^{-1}区域出现宽而强的吸收峰,二酮式在 1740 ~ 1700 cm^{-1}区域出现吸收峰

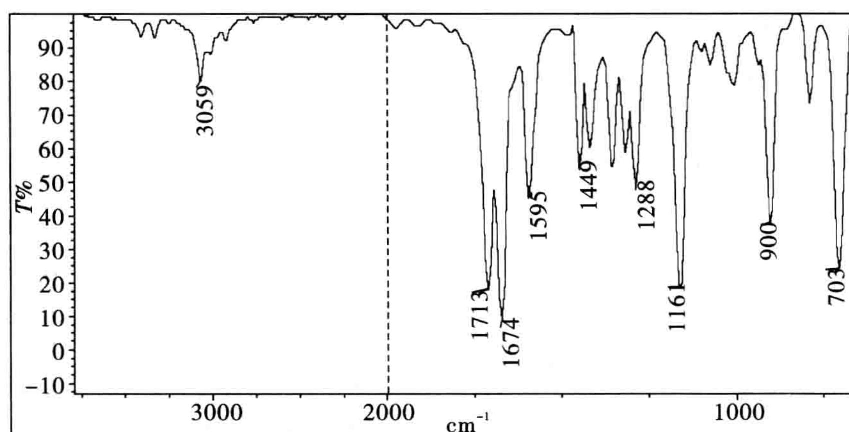
例如图 2.30 为苯乙酮的红外光谱,图 2.31 为 1-苯基-1,2-丙二酮的红外光谱。



3059 cm^{-1}; 1595 cm^{-1}; 761 cm^{-1}; 691 cm^{-1}等参见图2.18

1685 cm^{-1}　羰基伸缩振动（$\nu_{C=O}$）

图 2.30　苯乙酮的红外光谱



3059 cm^{-1}; 1595 cm^{-1}; 703 cm^{-1}等参见图2.18

1713 cm^{-1}; 1647 cm^{-1}　羰基伸缩振动（$\nu_{C=O}$）

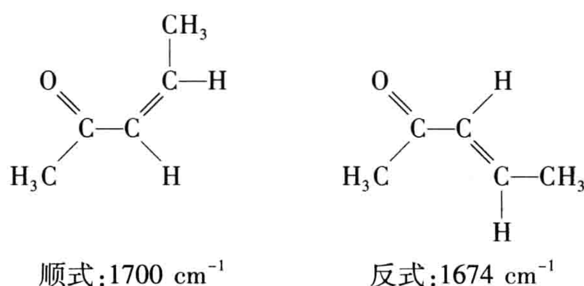
图 2.31　1-苯基-1,2-丙二酮的红外光谱

在解析酮类化合物红外光谱时需注意以下几点：

(1)在 3500 ~ 3350 cm^{-1}有时出现小的 $\nu_{C=O}$吸收的倍频峰；

(2)C—CO—C 基团的伸缩振动和弯曲振动的偶合，在 1300 ~ 1100 cm^{-1}产生一个中至强的吸收峰。脂肪酮位于 1220 ~ 1100 cm^{-1}；芳香酮位于 1300 ~ 1220 cm^{-1}。

(3)注意分子不同的构型和构象(例偶极场效应)。对于 α，β-不饱和酮类，还要注意其顺、反结构对羰基的影响。



顺式:1700 cm^{-1}　　　　反式:1674 cm^{-1}

一般羰基伸缩振动频率:顺式 > 反式,常温下主要是 s-顺式异构体。

(4)醌类在 1690 ~ 1635 cm^{-1} 区域出现 1 ~ 2 条谱带,较高频率的吸收带强。当两个 C ═O位于同一环上时,吸收带处于 1692 ~ 1660 cm^{-1};当两个 C ═O 位于不同环上时,吸收带处于 1655 ~ 1635 cm^{-1}。

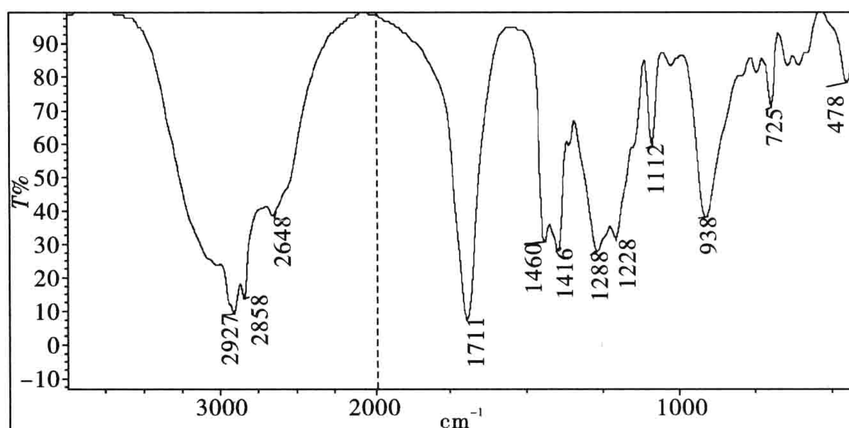
2.4.7.3 羧酸

羧酸(carboxylic acids)的特征吸收为羧 C ═O 和羟基的伸缩振动吸收。表 2.14 为羧酸化合物的特征吸收频率。

表 2.14　羧酸化合物的特征吸收频率

振动类型	说 明
$\nu_{C=O}$	在气态或非极性溶剂稀溶液中,单体的 $\nu_{C=O}$ 吸收在 1760 cm^{-1}(s);二聚体位于 1725 ~ 1710 cm^{-1}(s、br)区域,在固态和液态时,均以二聚体存在。一般 α,β-不饱和羧酸的吸收在 1720 cm^{-1};芳香羧酸位于 1700 ~ 1685 cm^{-1} 区域。氢键的形成可使 $\nu_{C=O}$ 移至 1680 ~ 1650 cm^{-1}
ν_{O-H}	单体的 ν_{O-H} 吸收在 3550 ~ 3500 cm^{-1}(m);二聚体的 ν_{O-H} 吸收在 3300 ~ 2500 cm^{-1}(m-w)出现一组谱带,高波数一侧的为 ν_{O-H} 的吸收谱带,其他的系 δ_{C-O} 与 ν_{C-O} 的倍合频谱带。$\nu_{C=O}$ 峰及此区域强而宽的 ν_{O-H} 谱带可确证羧基的存在
δ_{O-H}	O—H 的面外弯曲振动在 930 cm^{-1} 附近出现中等强度的宽峰
ν_{C-O}	在 1320 ~ 1210 cm^{-1} 区域产生中等强度的吸收峰

例如图 2.32 为壬酸的红外光谱,图 2.33 为石蜡油研糊法测得的苯甲酸的红外光谱。



3300~2500 cm^{-1}　宽的O—H伸缩振动

2927 cm^{-1}；2858 cm^{-1}；1460 cm^{-1}等参见图2.12

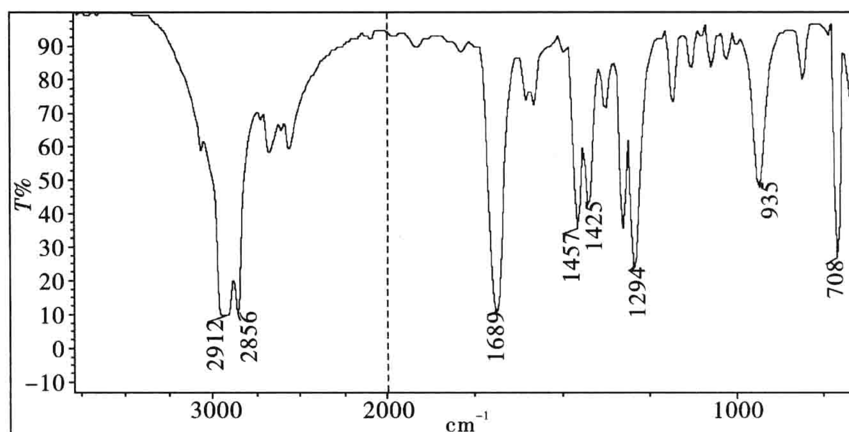
1711 cm^{-1}　正常的二聚体羧羰基伸缩振动（$\nu_{C=O}$）

1416 cm^{-1}　O—H面内弯曲振动（δ_{O-H}）

1288 cm^{-1}　C—O伸缩振动（δ_{C-O}）

938 cm^{-1}　O—H面外弯曲振动（δ_{O-H}）

图 2.32　壬酸的红外光谱



3300~2500 cm^{-1}　宽的O—H伸缩振动

1620 cm^{-1}；1457 cm^{-1}；708 cm^{-1}等参见图2.18

1689 cm^{-1}　共轭羧羰基伸缩振动（$\nu_{C=O}$）

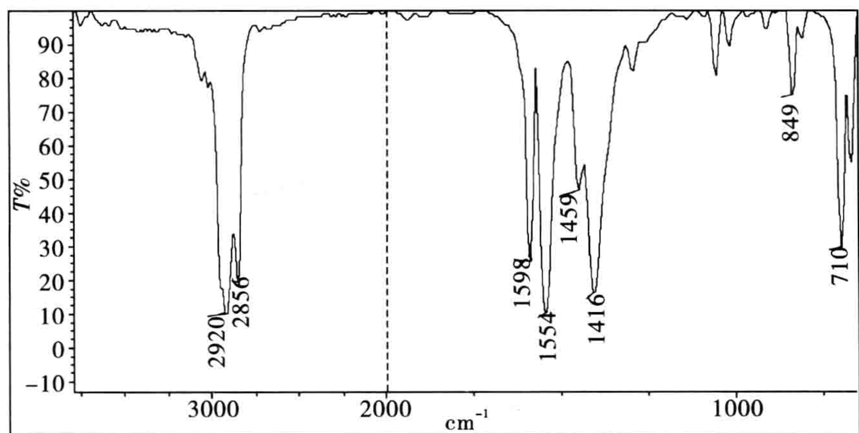
1425 cm^{-1}　O—H面内弯曲振动（δ_{O-H}）

1294 cm^{-1}　C—O伸缩振动（ν_{C-O}）

935 cm^{-1}　O—H面外弯曲振动（δ_{O-H}）

图 2.33　苯甲酸的红外光谱

若是羧酸变为羧酸盐，则 ν_{O-H} 吸收带消失，并且出现羧酸盐中 COO^- 的特征吸收谱带：ν_{as} 位于 1650 ~ 1545 cm^{-1}(vs)；ν_s 位于 1430 ~ 1300 cm^{-1}(s)。例如图 2.34 为苯甲酸钠的红外光谱。



2920 cm^{-1}~2856 cm^{-1}　研糊法中石蜡油的C—H伸缩振动

1596 cm^{-1}；1459 cm^{-1}；710 cm^{-1}等参见图2.18

1554 cm^{-1}　不对称羧酸根阴离子的伸缩振动（ν_{COO}）

1416 cm^{-1}　对称羧根阴离子的伸缩振动（ν_{COO}）

图 2.34　苯甲酸钠的红外光谱

另外需注意测定羧酸最好不用压片法，防止发生置换，使羧基特征消失。

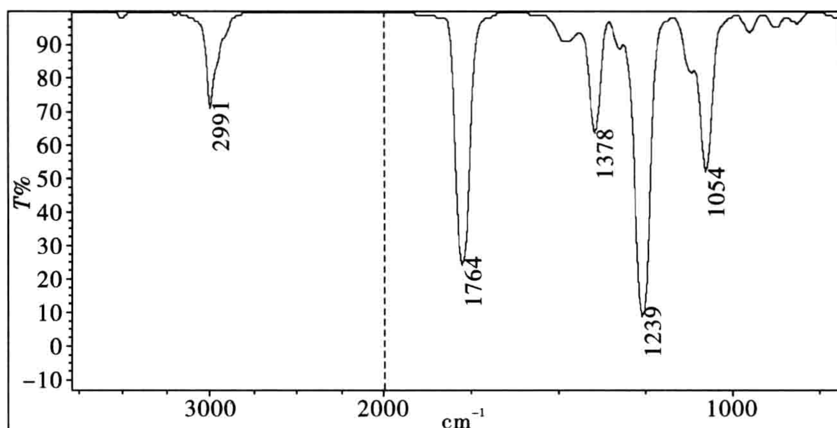
2.4.7.4　酯类

酯类(esters)的特征吸收为酯 C═O 和 C—O—C 的伸缩振动吸收。表 2.15 为酯类化合物的特征吸收频率。

表 2.15　酯类化合物的特征吸收频率

振动类型	说 明
$\nu_{C=O}$	正常酯类的 $\nu_{C=O}$ 在 1735 cm^{-1} 处
ν_{C-O-C}	C—O—C 的伸缩振动在 1300 ~ 1000 cm^{-1} 区域出现两个或多个吸收峰，其不对称吸收峰较强，配合 $\nu_{C=O}$ 的吸收可确证酯基的存在

例如图 2.35 为乙酸乙酯的红外光谱，图 2.36 为苯甲酸乙酯的红外光谱图。



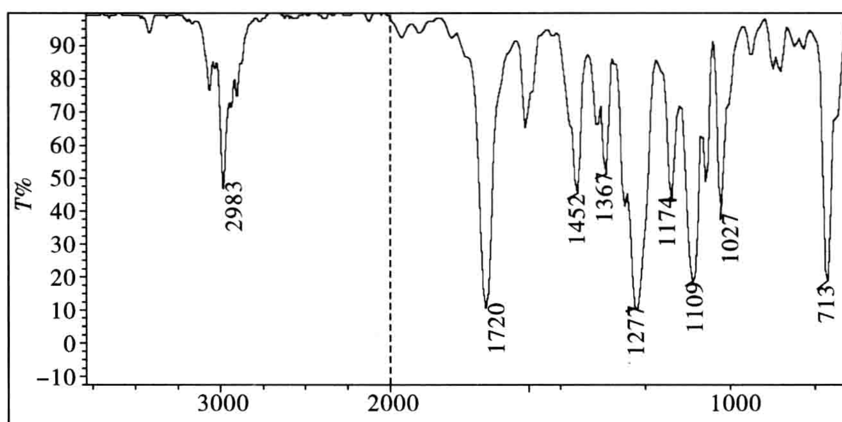
2991 cm^{-1}；1378 cm^{-1}等参见图2.12

1764 cm^{-1}　正常酯羰基伸缩振动（$\nu_{C=O}$）

1239 cm^{-1}　乙酸酯的C（═O）—O伸缩振动（ν_{C-O-C}）

1054 cm^{-1}　C—O伸缩振动（ν_{C-O}）

图 2.35　乙酸乙酯的红外光谱



3059 cm^{-1}；1595 cm^{-1}；1452 cm^{-1}；713 cm^{-1}等参见图2.18

1720 cm^{-1}　共轭酯羰基伸缩振动（$\nu_{C=O}$）

1277 cm^{-1}　苯甲酸酯的C（═O）—O伸缩振动（ν_{C-O-C}）

1109 cm^{-1}　C—O伸缩振动（ν_{C-O}）

图 2.36　苯甲酸乙酯的红外光谱

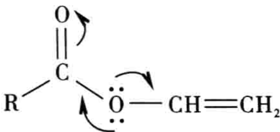
解析酯类化合物的红外光谱时注意以下几点：

(1)不同酯类化合物的 $\nu_{C=O}$吸收位于不同的区域，见表 2.16。

表 2.16　不同酯类化合物的 $\nu_{C=O}$ 吸收

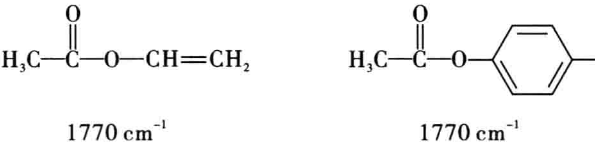
化合物	$\nu_{C=O}(cm^{-1})$	
饱和酯	1770 ~ 1725(s)	一般在 3450 出现其倍频峰
HCOOR	1730 ~ 1715	
C ═C—COOR	1730 ~ 1715	
X—CH_2—COOR	1770 ~ 1745	
Ar—COOR	1735 ~ 1717	
邻羟基或邻氨基苯甲酸酯	1690 ~ 1670	由于螯合作用
—CO—CH_2—COOR(酮式)	1740 ~ 1735(s)	
—C(OH)═CH—COOR(烯醇式)	1650(s)	

(2)不饱和基团对酯羰基频率的影响,取决于它在分子结构中的位置。当不饱和基团与 C ═O 共轭时,$\nu_{C=O}$吸收频率下降,当和 O—C 共轭时,$\nu_{C=O}$吸收频率升高,这是由于不饱和基团和氧原子共轭时,干扰了氧和羰基的共轭,使单键上氧的诱导效应更加明显,羰基吸收向高波数方向移动,共轭双键的伸缩振动峰强度也增大。



两个不同方向的共轭效应相互抵消。

例如下面两个化合物:

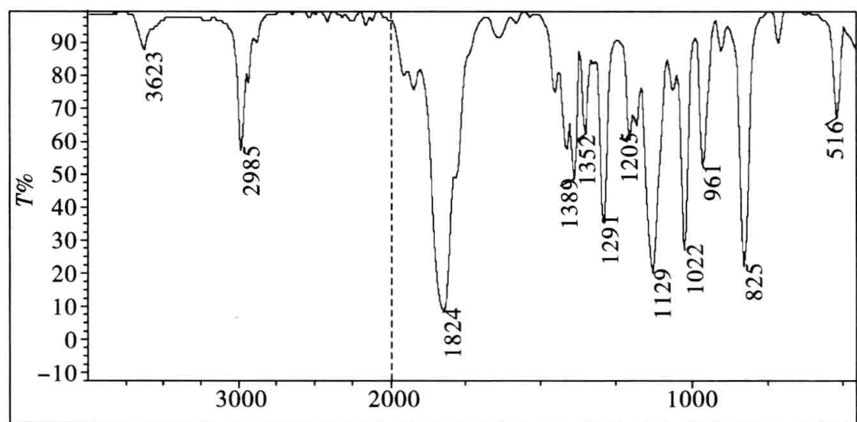


(3)利用 ν_{C-O-C}的位置区别酯的类型,见表 2.17。

表 2.17　不同酯类化合物的 ν_{C-O-C} 吸收

酯的类型	甲酸酯	乙酸酯	丙酸酯	正丁酸酯	不饱和酯及芳香酯	长链脂肪酸甲酯
$\nu_{C-O-C}(cm^{-1})$	1190	1240	1190	1190	1275	1250
	(s)	(s)			1150	1205
	1155	1040				1175

(4)六元环酯无张力，$\nu_{C=O}$与直链酯相同。有张力的环，因张力增大使 $\nu_{C=O}$移向高波数。图 2.37 为 β-丁内酯的红外光谱图。



1824 cm⁻¹　有张力酯羰基的伸缩振动（$\nu_{C=O}$）

1129 cm⁻¹　C（=O）—O伸缩振动（ν_{C-O-C}）

图 2.37　β-丁内酯的红外光谱

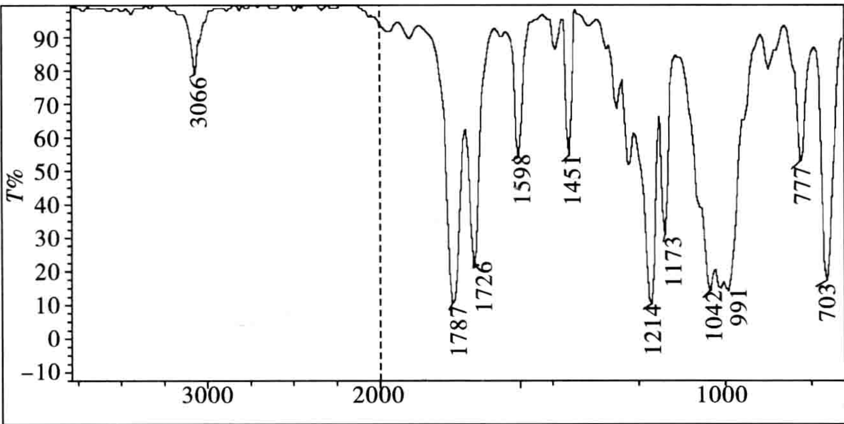
2.4.7.5　酸酐

酸酐(carboxylic acid anhydrides)类的特征吸收为酐 C—O—C 的伸缩振动吸收。表 2.18 为酸酐类化合物的特征吸收频率。

表 2.18　酸酐类化合物的特征吸收频率

振动类型	说 明
$\nu_{C=O}$	由于偶合效应产生两个强的伸缩振动吸收峰：ν_{as} 在 1820±10 cm^{-1}(vs)；ν_s 在 1750±10 cm^{-1}(s)。两带相对强度不定，一般饱和酸酐高波数峰较强；而对于环状酸酐低波数峰较强
ν_{C-O-C}	伸缩振动位于 1300～900 cm^{-1} 区间。饱和酸酐位于 1180～1045 cm^{-1}(s、br)；环状酸酐位于 1310～1200 cm^{-1}(有时 1050 cm^{-1} 附近出现另一条谱带)

例如图 2.38 为苯甲酸酐的红外光谱。



3066 cm^{-1}；1598 cm^{-1}；1451 cm^{-1}；703 cm^{-1}等参见图2.18

1787 cm^{-1}；1726 cm^{-1}　共轭酸酐的羰基不对称和对称伸缩振动（$\nu_{C=O}$）

1214 cm^{-1}；1042 cm^{-1}　C—O—C不对称和对称伸缩振动（ν_{C-O-C}）

图 2.38　苯甲酸酐的红外光谱

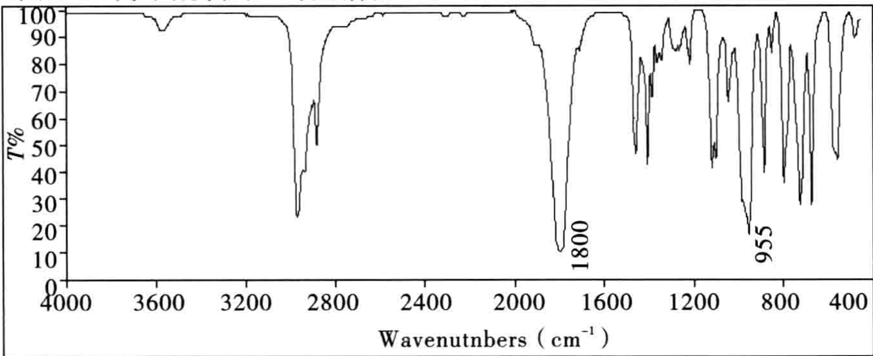
2.4.7.6　酰卤

酰卤(acid halides)的特征吸收为 C ═O 和 C—Cl 的伸缩振动吸收。表 2.19 为酰氯类化合物的特征吸收频率。

表 2.19　酰氯类化合物的特征吸收频率

振动类型	说 明
$\nu_{C=O}$	该吸收是酰氯化合物的特征吸收峰,大多位于 1800±10 cm^{-1}附近
ν_{C-X}	脂肪酰氯位于 1000 ~ 910 cm^{-1}附近,峰形较宽大;芳香酰氯波数较高,在 1250 ~ 1110 cm^{-1}附近,且通常裂分为数个小峰

例如图 2.39 为丁酰氯的红外光谱。



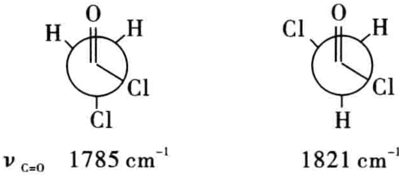
1800 cm^{-1}　酰氯羰基伸缩振动（$\nu_{C=O}$）

959 cm^{-1}　酰氯C-Cl键的伸缩振动（ν_{C-Cl}）

图 2.39　丁酰氯的红外光谱

解析酰氯化合物的红外光谱时注意以下几点：

（1）除乙酰氯外，酰氯的羰基吸收峰常为双峰或伴有肩峰，这是由于酰氯中两种稳定构象的偶极场效应造成的。例如：



（2）苯甲酰氯的羰基吸收为开叉双峰。主峰位于 1770 cm^{-1}，肩峰位于 1730 cm^{-1}，是由 $\nu_{C=O}$ 和 ν_{C-C}（875 cm^{-1}）的倍频峰 Fermi 共振偶合所致。此 Fermi 共振发生在 CCl_4 溶液中，若在液态或固态测定时，往往仅在 1770～1740 cm^{-1} 出现一个谱带。而苯甲酰氟、苯甲酰溴和苯甲酰碘却无此裂分。

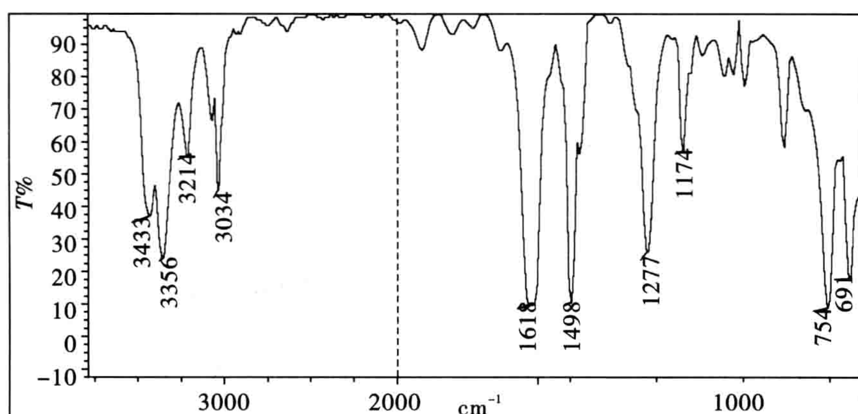
2.4.8 胺类

胺类（amines）化合物的特征吸收为 N—H 的伸缩振动及弯曲振动吸收。表 2.20 为胺类化合物的特征吸收频率。

表 2.20 胺类化合物的特征吸收频率

振动类型	说 明
ν_{N-H}	3500～3100 cm^{-1}，伯胺在稀溶液中，由于 N—H 键的对称和不对称伸缩振动出现两个强度几乎相等的尖锐谱带；仲胺在稀溶液中，出现一个尖峰。此带芳族强而脂族弱
δ_{N-H}	面内弯曲振动在 1650～1500 cm^{-1} 区域，伯胺在 1650～1590 cm^{-1} 区间有中到强的宽峰。脂肪仲胺的此峰较弱，而芳仲胺在 1515 cm^{-1} 附近有吸收峰。N—H 面外弯曲振动有时在 900～600 cm^{-1} 区间可观察到
ν_{C-N}	1360～1020 cm^{-1}（常与 C—C 偶合，无实际意义）

例如图 2.40 为苯胺的红外光谱，图 2.41 为 N，N-二甲基苯胺的红外光谱。



3433 cm^{-1}；3356 cm^{-1}　N—H不对称和对称伸缩振动（$\nu_{N\text{-}H}$）

3214 cm^{-1}　N—H面内弯曲振动吸收的倍频峰

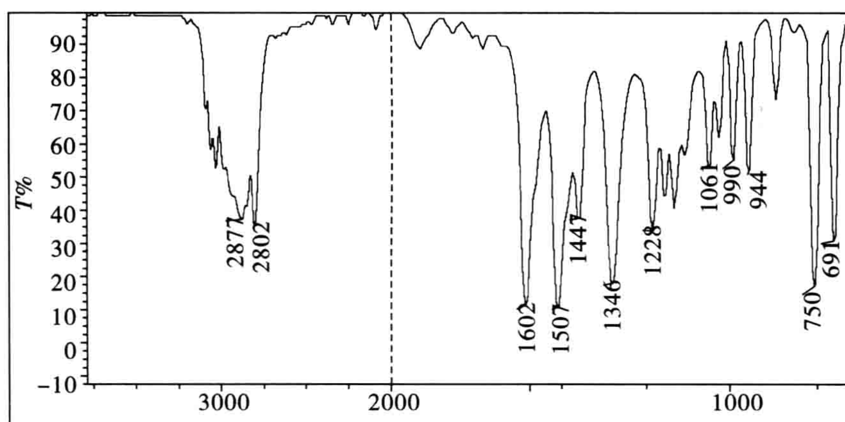
3034 cm^{-1}；1498 cm^{-1}；754cm^{-1}；691 cm^{-1}等参见图2.18

1618 cm^{-1}　N—H面内弯曲振动（$\delta_{N\text{-}H}$）

1277 cm^{-1}　C—N伸缩振动（$\nu_{C\text{-}N}$）

754 cm^{-1}　N—H面外弯曲振动（$\delta_{N\text{-}H}$）

图 2.40　苯胺的红外光谱



2877 cm^{-1}；2802 cm^{-1}；1346 cm^{-1}等参见图2.12

1602 cm^{-1}；1507 cm^{-1}；750 cm^{-1}；691 cm^{-1}等参见图2.18

1346 cm^{-1}　C—N伸缩振动（$\nu_{C\text{-}N}$）

图 2.41　N,N-二甲基苯胺的红外光谱

解析胺类化合物的红外光谱时注意以下几点：

(1)在 3500 ~ 3100 cm^{-1} 范围内，伯胺一般出现两条吸收带，但由于氢键效应，有时会出现第三条谱带。且当有氢键形成时，吸收频率向低频率方向移动。

(2)N—H、O—H 伸缩振动吸收带虽然位置相近，但其峰形和强度有较大区别，见图

2.42，O—H 伸缩振动吸收带往往较强且较宽。

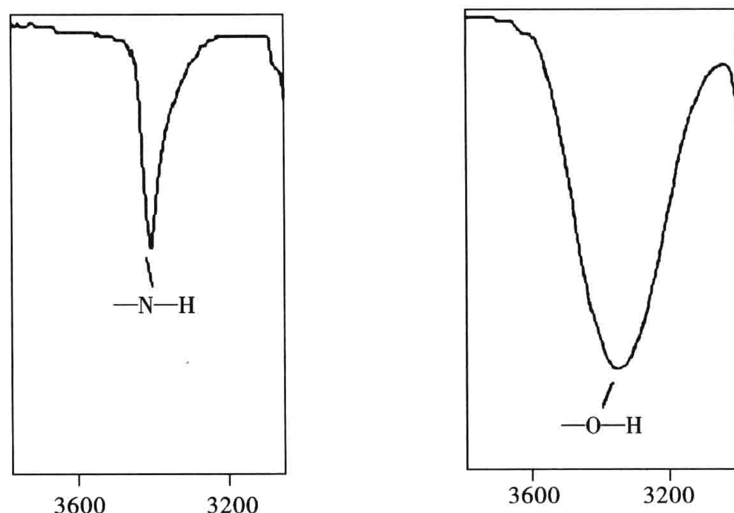
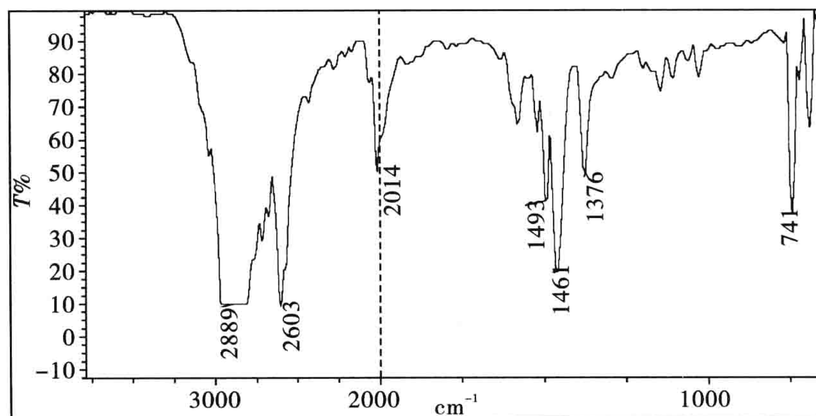


图 2.42　N—H、O—H 伸缩振动吸收峰比较

（3）胺盐在 3200～2000 cm^{-1} 出现多重峰（vs、br），此宽峰以 3000 cm^{-1} 为中心，且有许多尖峰。另外在 1630～1505 cm^{-1} 区域也有吸收峰，但叔胺盐在后一范围内无吸收出现。例如图 2.43 为苯胺盐酸盐的红外光谱。



3200 cm^{-1}~2000 cm^{-1}　宽的（$-NH_3^+$）N–H伸缩振动

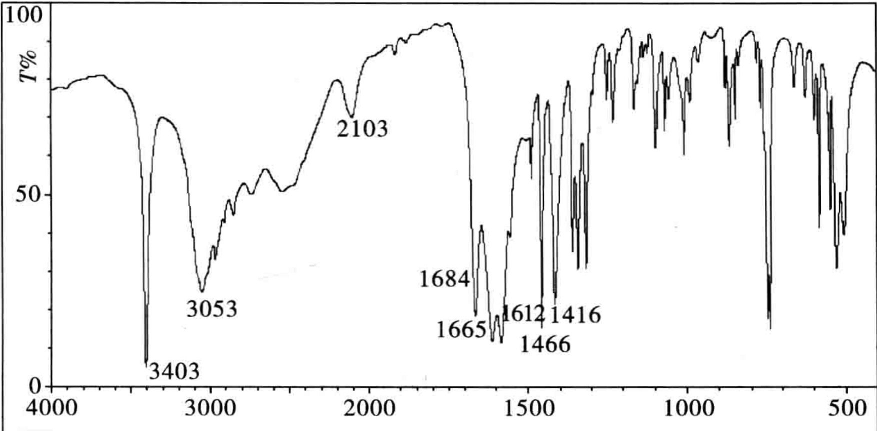
1493 cm^{-1}；741 cm^{-1}等参见图2.18

1590 cm^{-1}　N—H面内弯曲振动（δ_{N-H}）

1376 cm^{-1}　C—N伸缩振动（ν_{C-N}）

图 2.43　苯胺盐酸盐的红外光谱

（4）氨基酸：其光谱是羧酸盐和伯胺盐的复合。例如色氨酸红外光谱图如下。



3403 cm^{-1}　仲胺的N—H伸缩振动（ν_{N-H}）

3053 cm^{-1}　胺盐的（NH_3^+）N—H伸缩振动（ν_{N-H}）

1684 cm^{-1}　羧酸的C＝O伸缩振动（$\nu_{C=O}$）

1665 cm^{-1}；1416 cm^{-1}　羧酸中阴离子的伸缩振动（ν_{COO^-}）

1612 cm^{-1}　C＝C双键的伸缩振动（$\nu_{C=C}$）

图 2.44　色氨酸的红外光谱

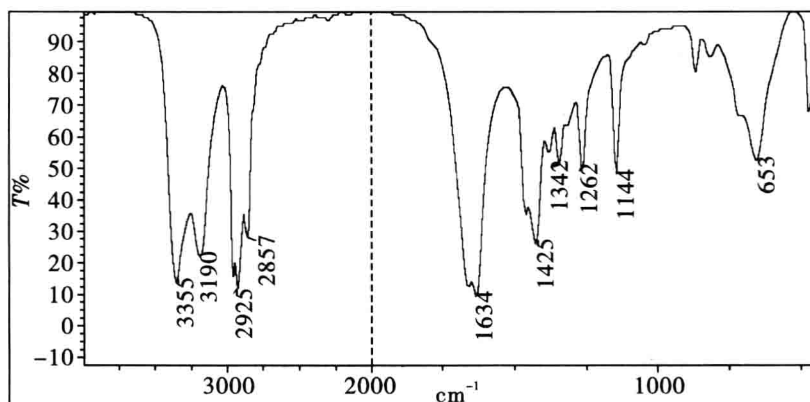
2.4.9　酰胺

酰胺(amides)具有羰基类和胺类化合物的共同特征,故特征吸收峰较多。表2.21为酰胺类化合物的特征吸收频率。

表 2.21　酰胺类化合物的特征吸收频率

振动类型	说 明
酰胺Ⅰ带	$\nu_{C=O}$的吸收带,位于1715～1650 cm^{-1}范围。它的位置和形成氢键的程度有关。缔合态的酰胺约在1650 cm^{-1}处
酰胺Ⅱ带	一般认为是面内δ_{N-H}所引起的吸收谱带。在1650～1500 cm^{-1}区域。伯胺比仲胺约低100 cm^{-1}
酰胺Ⅲ带	ν_{C-N}引起的吸收带,位于1420～1200 cm^{-1},仅伯酰胺有稳定的吸收带
δ_{N-H}(面外)	800～600 cm^{-1}(可作参考)

例如图2.45为丁酰胺的红外光谱,图2.46为苯甲酰胺的红外光谱。



3355 cm^{-1};3190 cm^{-1}　N—H不对称和对称伸缩振动（ν_{N-H}）

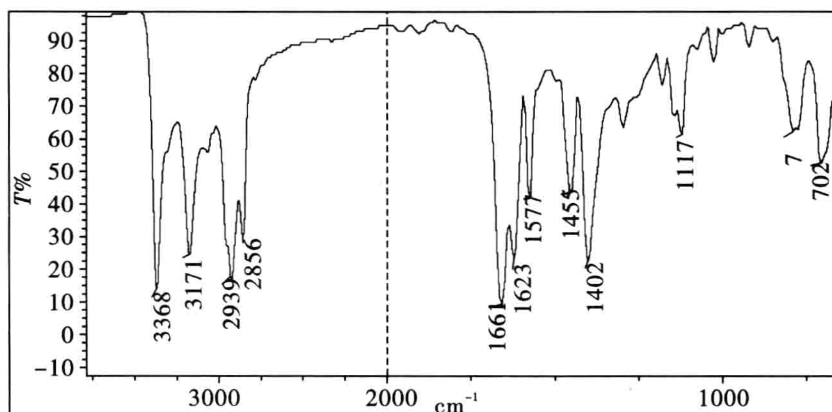
2925 cm^{-1}；2857 cm^{-1}等参见图2.12

1634 cm^{-1}　羰基伸缩振动（$\nu_{C=O}$）和N-H面内弯曲振动（δ_{N-H}）重叠

1425 cm^{-1}　C—N伸缩振动（ν_{C-N}）

635 cm^{-1}　宽的N—H面外弯曲振动（δ_{N-H}）

图 2.45　丁酰胺的红外光谱



3368 cm^{-1}；3171 cm^{-1}　N—H不对称和对称伸缩振动（ν_{N-H}）

2939 cm^{-1}；2856 cm^{-1}；1455cm^{-1}等参见图2.12

1577 cm^{-1}；757 cm^{-1}；702 cm^{-1}等参见图2.18

1661 cm^{-1}　酰胺Ⅰ带；羰基伸缩振动（$\nu_{C=O}$）

1623 cm^{-1}　酰胺Ⅱ带；N—H面内弯曲振动（δ_{N-H}）

1402 cm^{-1}　C—N伸缩振动（ν_{C-N}）

图 2.46　苯甲酰胺的红外光谱

解析酰胺类化合物的红外光谱时注意以下几点：

(1)对于仲酰胺，ν_{C-N}和δ_{N-H}偶合产生两个较宽的吸收带，位于1570～1515 cm^{-1}区域的称为酰胺Ⅱ带；位于1335～1200 cm^{-1}区域的称为酰胺Ⅲ带。

(2)利用 ν_{N-H}、δ_{N-H}可区别伯、仲、叔酰胺见表 2.22。

表 2.22　利用 ν_{N-H}、δ_{N-H}区别伯、仲、叔酰胺

	ν_{N-H}	δ_{N-H}(cm^{-1})	ν_{C-N}(cm^{-1})
伯酰胺	两个强度大体相等的双峰,两者相差约 120 cm^{-1}	1640 ~ 1600	1420 ~ 1405
仲酰胺	单峰。但由于有顺反异构,高分辨仪器能分辨为强度不等的双峰,但较弱,两者仅相差约 40 cm^{-1}	1550 ~ 1530	1300 ~ 1260
叔胺	无	无	

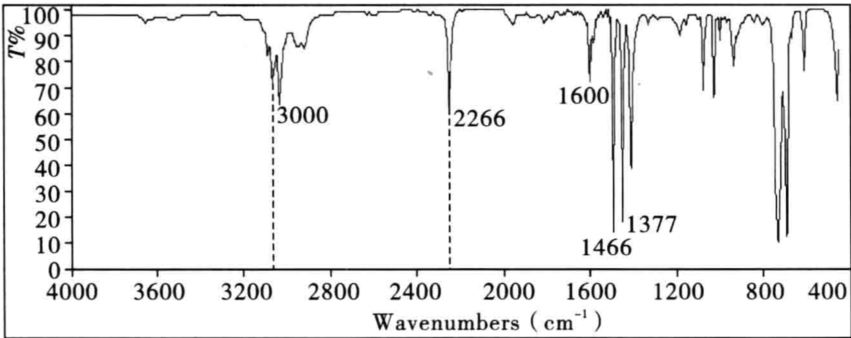
2.4.10　腈类化合物

腈类化合物(nitriles)的特征吸收为 C≡N 的伸缩振动吸收。表 2.23 为腈类化合物的特征吸收频率。

表 2.23　腈类化合物的特征吸收频率

振动类型	说 明
$\nu_{C\equiv N}$	脂腈化合物在 2260 ~ 2240 cm^{-1}区域有中至强的吸收峰;芳腈及 α,β-不饱和腈在 2240 ~ 2215 cm^{-1}区域有强的吸收峰。$\nu_{C\equiv N}$峰的吸收强于 $\nu_{C\equiv C}$的吸收。另外此峰易受 CO_2峰(2350 cm^{-1})干扰

例如图 2.47 为苯甲腈的红外光谱。

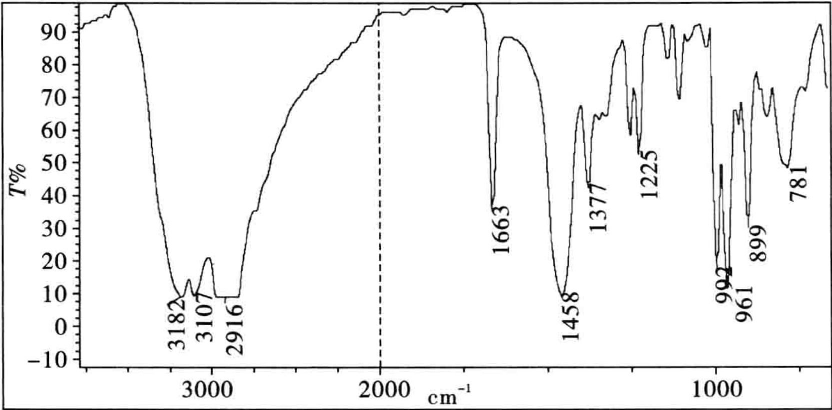


2266 cm^{-1}　C≡N键的伸缩振动($\nu_{C\equiv N}$)

3000 cm^{-1}；1600 cm^{-1}；1466 cm^{-1}　等参见图2.18

图 2.47　苯甲腈的红外光谱

异氰酸酯类（R——N ═C ═O）化合物在 2500 ~ 2000 cm^{-1} 产生一个宽而强的吸收峰。亚胺类（R—CH ═N—H）化合物的 $\nu_{C=N}$ 吸收在 1690 ~ 1650 cm^{-1} 区域，肟类（R—CH ═N—OH）化合物的 $\nu_{C=N}$ 吸收在 1690 ~ 1640 cm^{-1} 范围内，ν_{O-H} 在 3650 ~ 2600 cm^{-1} 范围出现宽而强的吸收峰。例如图 2.48 为环己酮肟的红外光谱图。



3650–2600 cm^{-1}　宽而强的O—H伸缩振动（ν_{O-H}）

1663 cm^{-1}　C═N的伸缩振动（$\nu_{C=N}$）

1458 cm^{-1}　O—H的面内弯曲振动（δ_{O-H}）

图 2.48　环己酮肟的红外光谱

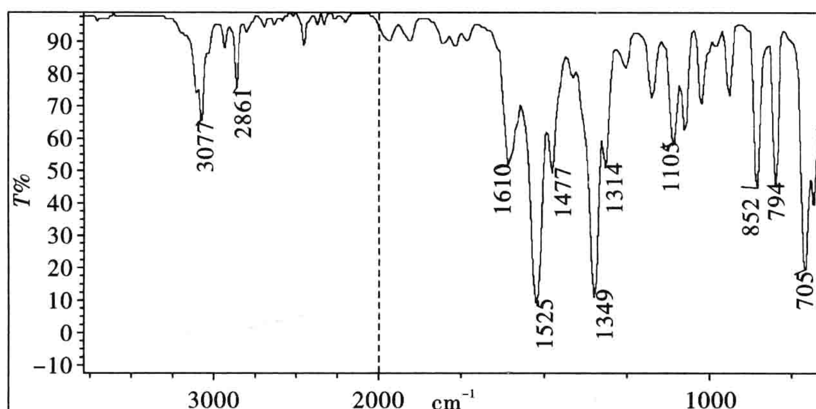
2.4.11　硝基化合物

硝基类化合物（nitro compounds）的特征吸收为 N ═O 的伸缩振动吸收。表 2.24 为硝基类化合物的特征吸收频率。

表 2.24　硝基类化合物的特征吸收频率

振动类型	说明
ν_{NO_2}	脂族 NO_2 的不对称伸缩振动 ν_{as} 位于 1590 ~ 1540 cm^{-1}（s），对称伸缩振动 ν_s 在 1370 ~ 1320 cm^{-1}（s）。共轭使硝基的伸缩振动频率向低波数方向移动。因此芳族 NO_2 的不对称伸缩振动在 1530 cm^{-1} ~ 1500 cm^{-1} 区域

例如图 2.49 为硝基苯的红外光谱。



3077 cm^{-1}; 1610 cm^{-1}; 1477 cm^{-1}; 705 cm^{-1}等参见图2.18

1525 cm^{-1}　硝基不对称伸缩振动（ν_{NO_2}）

1349 cm^{-1}　硝基对称伸缩振动（ν_{NO_2}）

图 2.49　硝基苯的红外光谱

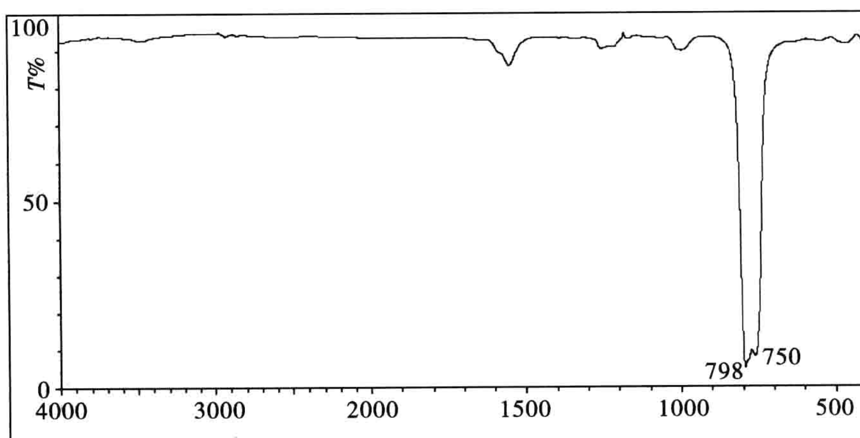
2.4.12　卤素化合物

卤素化合物(halides compounds)的特征吸收为 C—X 的伸缩振动吸收。表 2.25 为卤素化合物的特征吸收频率。

表 2.25　卤素化合物的特征吸收频率

振动类型	说 明
ν_{C-F}	在 1400～1000 cm^{-1}区间产生强峰
ν_{C-Cl}	脂肪族氯代烃在 800～600 cm^{-1}区间产生强峰;氯代芳烃在 1100～1050 cm^{-1}区间有吸收峰
ν_{C-Br}	在 600～500 cm^{-1}区间有强峰
ν_{C-I}	位于 500 cm^{-1}附近

例如图 2.50 为四氯化碳的红外光谱。



$798\ cm^{-1}$；$750\ cm^{-1}$　C—Cl键的伸缩振动吸收

图 2.50　四氯化碳的红外光谱图

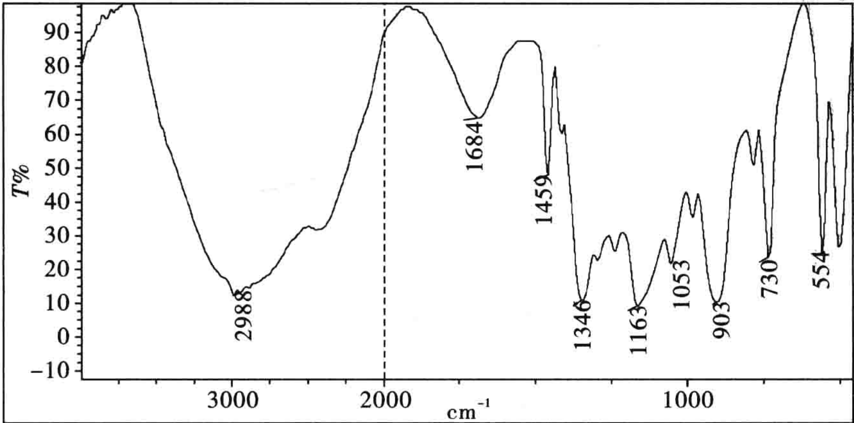
2.4.13　含硫化合物

含硫化合物(sulfur compounds)的吸收特征见表 2.26。

表 2.26　含硫化合物的特征吸收频率

	ν_{S-H}	$\nu_{S=O}$	ν_{S-O}
硫醇类:	$2550\ cm^{-1}$(w)		
R—S—H			
亚砜类:		$1050\ cm^{-1}$(s)	
R—SO—R			
砜类:		$1300\ cm^{-1}$(s)	
R—OSO—R		$1150\ cm^{-1}$(s)	
磺酰卤:		$1375\ cm^{-1}$(s)	
R—OSO—Cl		$1200\ cm^{-1}$(s)	
磺酸酯:		$1350\ cm^{-1}$(s)	$1000 \sim 750\ cm^{-1}$产生几个强峰
R—OSO—OR		$1175\ cm^{-1}$(s)	
磺胺类:		$1325\ cm^{-1}$(s)	
R—OSO—NHR		$1140\ cm^{-1}$(s)	
磺酸:		$1200\ cm^{-1}$(s)	$650\ cm^{-1}$(s)
R—OSO—OH		$1050\ cm^{-1}$(s)	

例如图 2.51 为乙基磺酸的红外光谱，图 2.52 为苯硫酚的红外光谱，图 2.53 为苯磺酰氯的红外光谱。



$3500\sim2200\ cm^{-1}$　（S）O—H的伸缩振动

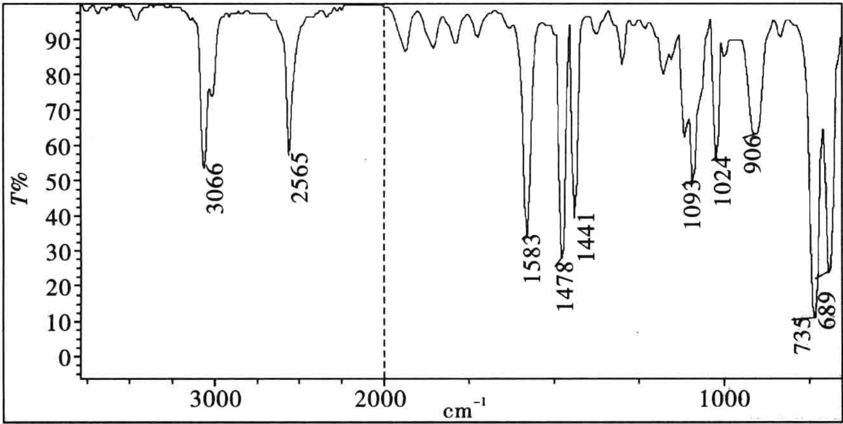
$1346\ cm^{-1}$　SO_2不对称伸缩振动（ν_{SO_2}）

$1163\ cm^{-1}$　SO_2对称伸缩振动（ν_{SO_2}）

$903\ cm^{-1}$　S—O伸缩振动（ν_{S-O}）

$730\ cm^{-1}$　C—S伸缩振动（ν_{C-S}）

图 2.51　乙基磺酸的红外光谱

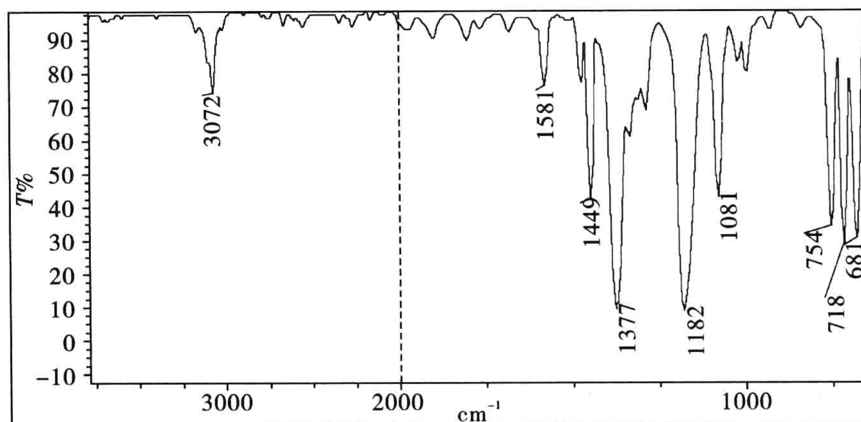


$3066\ cm^{-1}$；$1583\ cm^{-1}$；$1478\ cm^{-1}$；$735\ cm^{-1}$；$689\ cm^{-1}$等参见图2.18

$2565\ cm^{-1}$　S—H的伸缩振动（ν_{S-H}）

$906\ cm^{-1}$　S—H面内弯曲振动（δ_{S-H}）

图 2.52　苯硫酚的红外光谱



3072 cm^{-1}; 1581 cm^{-1}; 1449 cm^{-1}; 754 cm^{-1}等参见图2.18

1377 cm^{-1}　SO_2不对称伸缩振动（ν_{SO_2}）

1182 cm^{-1}　SO_2对称伸缩振动（ν_{SO_2}）

1081 cm^{-1}　C—S伸缩振动（ν_{C-S}）

图 2.53　苯磺酰氯的红外光谱

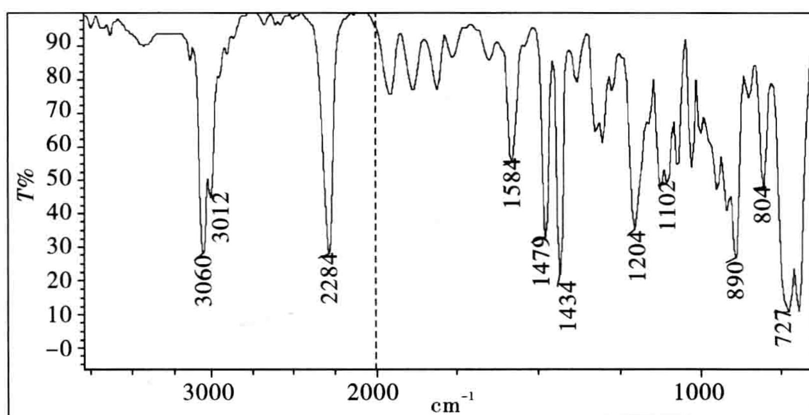
2.4.14　含磷化合物

含磷化合物(phosphorus compounds)的吸收特征见表 2.27

表 2.27　含磷化合物的特征吸收

振动基团	吸收特征(cm^{-1})	说明
P—H	2460 ~ 2270(s)	峰形尖锐
P—O—alkyl	1050 ~ 1030(s)	峰形尖锐
P—O—aryl	1240 ~ 1190(s)	
P=O	1300 ~ 1250(s)	
P=S	750 ~ 580	
P—O—P	970 ~ 910	较宽

图 2.54 为二苯膦的红外光谱图,例如图 2.55 为三乙基膦酸酯的红外光谱图。

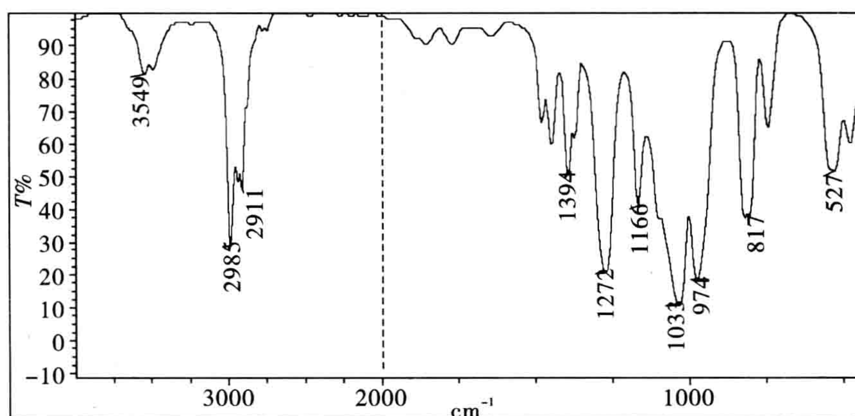


$3060\ cm^{-1}$；$3012\ cm^{-1}$；$1584\ cm^{-1}$等参见图2.18

$2284\ cm^{-1}$　P—H伸缩振动（ν_{P-H}）

$890\ cm^{-1}$　P—H面外弯曲振动（δ_{P-H}）

图 2.54　二苯膦的红外光谱



$2983\ cm^{-1}$；2911 cm−1；$1394\ cm^{-1}$等参见图2.12

$1272\ cm^{-1}$　P═O伸缩振动（$\nu_{P=O}$）

$1033\ cm^{-1}$　P—O伸缩振动（ν_{P-O}）

图 2.55　三乙基膦酸酯的红外光谱

2.4.15　含硅化合物

含硅化合物（silicon compounds）的吸收特征见表 2.28。

表 2.28 含硅化合物的特征吸收

振动基团	吸收特征(cm^{-1})	说明
Si—H	2450 ~ 2090(m) 1010 ~ 700(s)	峰形较宽
Si—Me_n	1275 ~ 1260(s) 880 ~ 760	n=1， ~765 n=2， ~855 n=3， ~840
Si—O	1110 ~ 1000 900 ~ 600	

2.5 红外光谱的解析

2.5.1 特征红外吸收分区

2.5.1.1 氢键区(3700 ~ 2500 cm^{-1})

(1)3700 ~ 3200 cm^{-1}(O—H、N—H、≡C—H) 游离的O—H仅存在于气态或低浓度的非极性溶剂的溶液中。位于3700 ~ 3500 cm^{-1}，峰形尖锐。O—H形成氢键后，位于3450 ~ 3200 cm^{-1}，谱带强度增加，谱线变宽。

$\nu_{\equiv C-H}$位于3300 cm^{-1}附近，是比缔合ν_{O-H}弱，比ν_{N-H}吸收强的尖锐谱带。

在3500 ~ 3400 cm^{-1}常出现C═O的倍频峰，但峰强度很弱。

(2)3200 ~ 2700 cm^{-1}(═C—H、—C—H) 3100 ~ 3000 cm^{-1}区域为═C—H(烯氢和芳氢)的伸缩振动吸收峰；3000 ~ 2800 cm^{-1}区域为—C—H、—CH_2—、—CH_3的伸缩振动吸收峰；2820 ~ 2700 cm^{-1}区域为醛氢的Fermi共振吸收峰以及—O(N)—CH_2—中亚甲基的伸缩振动吸收峰。依此区域可判断饱和C—H和不饱和C—H是否存在。

在3100 ~ 3050 cm^{-1}常出现仲酰胺中δ_{N-H}(1530 ~ 1550 cm^{-1})的倍频，峰形尖锐，强度弱到中等，易与$\nu_{=C-H}$混淆。

—COOH的缔合态，由于羰基和羟基的强烈缔合，峰底部可延至2500 cm^{-1}，形成一很宽的吸收带。羧酸和铵盐这两种峰均在3200 ~ 2400 cm^{-1}出现宽峰。羧酸ν_{O-H}是以3000 cm^{-1}为中心，2650 cm^{-1}、2550 cm^{-1}处伴有若干卫星峰。而铵盐ν_{N-H}峰伴随有若干精细结构的小峰。

2.5.1.2 叁键区(2500 ~ 2000 cm^{-1})

此区有C≡C、C≡N以及 >C═C═C< 的伸缩振动吸收峰，一般$\nu_{C\equiv C}$吸收在2150 cm^{-1}，$\nu_{C\equiv N}$的吸收在2200 ~ 2300 cm^{-1}，后者的峰较强。

2.5.1.3 **双键区(2000~1500 cm^{-1})**

该区最强的吸收为羰基的伸缩振动吸收峰,若 $\nu_{C=O}$>1760 cm^{-1},通常在羰基 C 上连有吸电子基团,如酰基氯,1800 cm^{-1};若 $\nu_{C=O}$<1700 cm^{-1},通常羰基 C 上连有共轭结构,如苯乙酮,1690 cm^{-1}。醛一般在 1730 cm^{-1}附近;酮一般在 1720 cm^{-1}附近。

另外此区还有 $>C=C<$ 及 $>C=N-$ 的伸缩振动吸收峰,前者在 1680~1600 cm^{-1}区域,后者在 1690~1630 cm^{-1}区域。

2.5.1.4 **骨架振动及单键区(1600~500 cm^{-1})**

(1)1620~1420 cm^{-1} 此区主要有芳环和杂环的骨架振动 1600 cm^{-1}、1580 cm^{-1}、1500 cm^{-1}及 1450 cm^{-1}。

(2)1550~1200 cm^{-1}(ν_{NO_2}、$\delta_{—CH_3、CH_2}$) 此区主要有硝基的伸缩振动吸收峰以及甲基、亚甲基的弯曲振动吸收峰。δ_{-CH_3}的 1375 cm^{-1}峰可预示甲基的存在,其分裂情况可显示异丙基和叔丁基情况。例环己酮在 1375 cm^{-1}处无吸收;而丁酮在 1375 cm^{-1}处有强吸收。

(3)1300~1000 cm^{-1} 此区存在 ν_{C-O-C}、ν_{C-O}、ν_{C-F}、δ_{C-H}的吸收峰。并且存在着C—C骨架的伸缩振动吸收峰。因此该区吸收峰的个数较多,不易一一归属。但此区中酯基的 ν_{C-O-C}较强,具有较大的鉴定意义;另外根据羟基类化合物的 ν_{C-O}峰位置可初步判断伯、仲、叔醇或酚类。

(4)1000~650 cm^{-1} 根据此区吸收峰可判断烯属类型及芳环的取代类型。因此在红外光谱解析中,该区的解析意义较大。例如:芳环烃基单取代在 700 cm^{-1}、750 cm^{-1}出现两个吸收峰;烃基单取代烯在 910 cm^{-1}、990 cm^{-1}出现两个强峰。

(5)800~500 cm^{-1} 氯代烃中 C—X 的伸缩振动吸收峰出现在该区。另外$(CH_2)_n$的平面摇摆振动在 740~720 cm^{-1}区域,该峰位置与 n 有关,一般较弱。

2.5.2 红外光谱解析的一般步骤

解析红外光谱时应该了解一般红外光谱中仅有 20% 属于定域振动,仅这部分峰才有可能归属。所以要对红外光谱图中每一个峰进行明确归属是做不到的,也是没有必要的。除了极少数吸收特强的官能团特征峰比较容易确定外,一般不能简单地从某个吸收峰的存在就指认分子中有某种官能团,尤其是指纹区内的峰,只能作为参考,否则往往会得出错误的结论。另外在红外光谱中有时会出现"假谱带",例如空气中 H_2O(3400、1640、650 cm^{-1})和 CO_2(2350、667 cm^{-1})的吸收带,须加以辨认。

2.5.2.1 **收集样品的有关数据,确定分子式**

对于未知样品,首先通过元素定性分析和元素定量分析得到化合物的实验式,或者依照高分辨 MS 数据求得化合物的分子式。尽量搜集有关样品的来源、物态、纯度、熔点、沸点等信息,以利于进一步确证结构。了解样品的来源可以缩小结构的推测范围。对合成的样品,要了解原料、主要产物及可能的副产物等,这些信息对谱图的解析很有帮助。

红外光谱要求样品纯度大于98%。不纯的样品在谱图中会产生干扰谱带。在利用分馏、萃取、重结晶、柱层析等方法提纯样品时，有时也会引入新的干扰物。例如分馏时真空脂的使用可能会引入含硅的组分，在 1250 cm^{-1} 附近和 1100 ~ 1000 cm^{-1} 范围出现较强的 Si—C 和 Si—O 的伸缩振动吸收带；用硅胶层析纯化的样品，谱图中可能会出现 1080 cm^{-1} 附近 SiO_2 的吸收带；碱性样品还可能吸收空气中的 CO_2 和 H_2O 而形成碳酸盐，在 3200 ~ 2200 cm^{-1} 范围出现铵离子的吸收带。

2.5.2.2 根据分子式，计算分子的不饱和度

不饱和度(modes unsaturation 或 unsaturation number UN)又称缺氢指数(index of hydrogen dificiency)或双键当量(double bond equivalent, DBE)。它反映一个分子中含环和双键(r+db)的总数。它是通过对未知物的分子式与对应的开链饱和化合物的分子式进行对比确定的。其计算公式如下：

$$UN = 1 + n_4 + \frac{n_3 - n_1}{2}$$

式中，n_1、n_3、n_4 分别为一价、三价、四价的原子个数。

注意：不饱和度的计算是基于元素的最低价态形成的双键，而不算元素的高价态形成的双键。例如：CH_3NO_2 不饱和度计算，只算一个双键，故不饱和度为 1。$CH_3SO_2CH_3$ 不算硫的高价态形成的双键，故其不饱和度为零。

2.5.2.3 图谱中官能团的辨认

一般对于红外光谱的分析，应首先把注意力集中在确定几种主要官能团是否存在上。C═O、O—H、N—H、C—O、C═C、C≡C、C≡N、、—NO_2 峰是最引人注意的，如果存在即给出结构信息，结合不饱和度可确定分子中是否存在上述官能团。在解析步骤上宜"先粗后细"，例如分析羰基化合物时，先找到羰基峰，再确定该化合物是属于醛、酮、酯、酰胺、羧酸等哪一类。分析芳香族化合物，先确定芳环骨架，再确定取代位置。一般红外光谱的分析步骤如下：

(1) C═O 是否存在？

C═O 在 1820 ~ 1660 cm^{-1} 区间常是一个强吸收。这个峰常是光谱中最强的，中等宽度，绝对不能漏掉。

(2) 如果 C═O 存在，核对是下述各类化合物中的哪一类。如果 C═O 不存在，直接进行第三步。

羧酸：O—H 是否存在？观察在 3400 ~ 2400 cm^{-1} 附近是否存在宽吸收带。若有宽吸收带，则为羧酸类化合物。

酰胺：N—H 是否存在？若在 3500 ~ 3300 cm^{-1} 存在中等强度的吸收带，则可能为酰胺类化合物。伯酰胺应为双峰，仲酰胺为单峰。

酯类：C—O—C 是否存在？

在 1300 ~ 1000 cm^{-1} 附近有强吸收峰。其强度甚至超过羰基。

酸酐：在 1810 和 1760 cm^{-1} 附近有两个 C═O 吸收峰。

醛类：醛 C—H 是否存在？

在 2850 和 2750 cm^{-1}附近有两个尖锐的弱峰。

酮类：上述五种选择已排除。

(3) 如果 C ═O 不存在。

醇或酚：O—H 是否存在？

在 3600 ~ 3300 cm^{-1}附近有宽的强峰；

在 1300 ~ 1000 cm^{-1}附近找到 C—O 伸缩峰进行确证。

胺类：N—H 是否存在？

在 3500 ~ 3100 cm^{-1}附近有一个或两个中等强度的吸收峰。

醚类：在不存在 O—H 时，检查在 1300 ~ 1000 cm^{-1}附近是否存在 C—O 吸收。

(4) 双键、芳环。

C ═C：在 1650 cm^{-1}附近有弱吸收峰。

芳环：在 1650 ~ 1450 cm^{-1}区间有中等至强的吸收峰，提示芳环的存在。参考 C—H 区确证上述判断。

(5) 叁键。

C ≡ N：在 2250 cm^{-1}附近有一个中等强度的吸收峰。

C ≡ C：在 2150 cm^{-1}附近有一个弱而窄的吸收峰，核对在 3300 cm^{-1}附近是否存在 ≡C—H的吸收峰。

(6) 硝基。在 1600 ~ 1500 cm^{-1}和 1390–1300 cm^{-1}有两个强吸收峰。

(7) 烷烃。主要吸收发生在 3000 cm^{-1}右侧的饱和 C—H 伸缩区，此外在1450 cm^{-1}和 1375 cm^{-1}附近有饱和 C—H 的弯曲振动峰。

2.5.2.4 综合以上分析提出化合物的可能结构

对照谱图，进一步验证结构，排除与谱图相矛盾的结构，或改变某种连接方式，以进一步确证结构。对于仅根据红外光谱难以确认的结构，可与其他谱相配合，或查阅标准谱图。与标准谱图核对时，主要是对指纹区谱带的核对。这是因为结构相似的化合物，在指纹区有其特有的谱带（位置、强度和形状）。但需注意的是，在对照标准谱时，红外光谱的测试条件最好与标准谱图一致。

2.5.3 标准谱图简介

2.5.3.1 Sadtler Reference Spectra Collections（Sadtler 标准光谱）

Sadtler 标准光谱是目前光谱收集数量最多，使用最普遍的光谱集。由美国费城 Sadtler 研究实验室编辑和出版的大型光谱集。这套大型光谱集自 1967 年开始出版，包括标准红外光谱（棱镜与光栅两套）、标准紫外光谱、核磁共振氢谱，1976 年开始收集核磁共振碳谱。共收集 7 万多张标准红外光谱（光栅），近 5 万张标准紫外光谱图，^{1}H NMR 谱图 5 万多张，标准^{13}C NMR 谱图近 4 万张。并且每年仍继续出版。

主要有两类光谱：

(1) 标准光谱　指样品纯度在 98% 以上的红外光谱的标准谱图，紫外光谱及核磁共

振标准谱图。

(2)商业光谱　主要是工业产品的光谱。如单体和聚合物、农业化学品、多元醇、表面活性剂、纺织助剂、纤维、医药、石油产品、颜料、染料等。商业红外光谱图按 ASTM 分类法分成 20 类。

标准谱图的查阅:Sadtler 标准图谱索引有总光谱索引,也有各谱的专门索引。如红外谱线索引(Infrared Spec-Finder Index),核磁共振化学位移索引(NMR Chemical Shift Index),紫外光谱峰位索引(Ultraviolet Spectra Locater),最多列出五个峰,按吸光度由强至弱的波长排列。在此仅介绍总索引。

Sadtler《Total Spectra Index》:共包括四种形式的索引,每种索引均能查到红外(棱镜和光栅)、紫外、核磁共振氢谱的图谱序号,所有谱图均以图谱序号标明。自 1980 年,所有表的最后一栏,增加了碳谱栏。

Alphabetical Index:按化合物英文名称的字母顺序排列的“字母顺序索引”,由化合物的英文名称可查出其相应的光谱图序号。

Chemical Classes Index:按化合物中功能基的类号顺序排列。同一类号,其顺序再按名称的字母顺序排列,便于查找已知化合物的类型而结构不十分清楚的物质。化合物共分六类:脂环族,脂肪族,芳香族,杂环化合物,杂环芳香族,无机物。功能基栏下共有五列,第一、二、三列为功能基分类号(将所有功能基分为 97 类,用数码或代码表示,在索引的首页介绍),若只有一个功能基,则二、三列空行,第一列为功能基分类号;有两个功能基,前两列分别是功能基的分类号,第三列空行……第四列为功能基 的数目,第五列为化合物的分类号,功能基栏后为光谱的序号。

Molecular Formula Index:分子式索引按 Hill 系统排列,以 C、H、Br、Cl、F、I、N、O、P、S、Si、M 顺序,原子数目由小到大排列。分子式前给出化合物的名称,分子式后给出各类光谱的序号。若已知化合物的分子式及英文名称,查找十分方便。

Numerical Index:按光谱的连续序号排列。如以标准红外(棱镜)的序号排列,序号前给出化合物的名称,序号后给出相应化合物的其他谱的序号。此索引是由其中一谱的序号可查出其他谱的序号。

2.5.3.2　DMS **穿孔卡片**(Documentation of Molecular Spectrascopy)

由英、西德联制。分为三大类:有机化合物(桃红色)、无机化合物(淡蓝色)、文摘卡片(淡黄色)。卡片上穿有小孔。根据两种方式穿孔:化合物结构(碳数、分子基本骨架结构等)孔穿在顶端的一边;主要峰位置孔穿在底端的另一边。

2.5.3.3　Aldrich **红外光谱丛书**(The Aldrich Library of Infrared Spectra)

共有 8000 多个标准化合物的图谱等波长图谱,后有分子式索引。

2.5.4　谱图解析示例

例 2.19　分子式 C_8H_{16},红外光谱如图 2.56,试推导其结构。

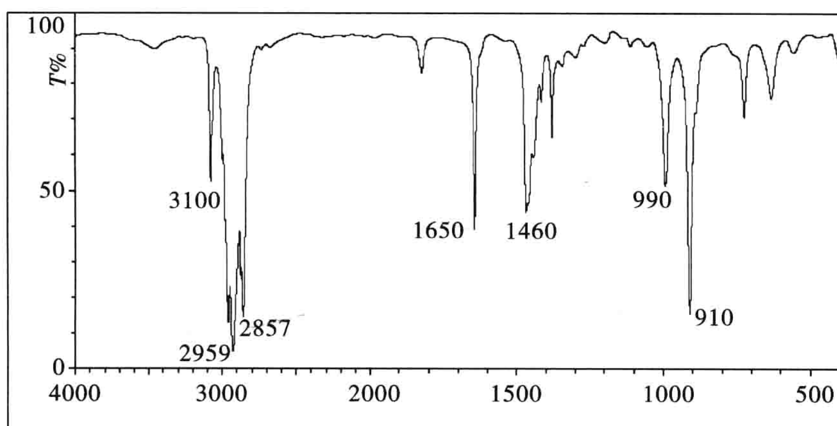


图 2.56　未知物的红外图谱

解　分子式为 C_8H_{16}，所以化合物的不饱和度 UN=(1+8)- 16/2 = 1，化合物可能含有烯键或成环。

3000～2800 cm^{-1} 为饱和碳氢的伸缩振动吸收峰；

1460 cm^{-1} 为饱和碳氢的弯曲振动吸收峰；

3100 cm^{-1} 为烯氢的伸缩振动吸收峰；

1650 cm^{-1} 为烯键伸缩振动吸收峰；

910 cm^{-1}；990 cm^{-1} 的强吸收带为单取代端烯烯氢的面外弯曲振动吸收峰。

综合以上分析，化合物的结构为：1-辛烯。

该结构与谱图相符。

例 2.20　分子式 C_7H_5OCl，红外光谱如图 2.57，试推导其结构。

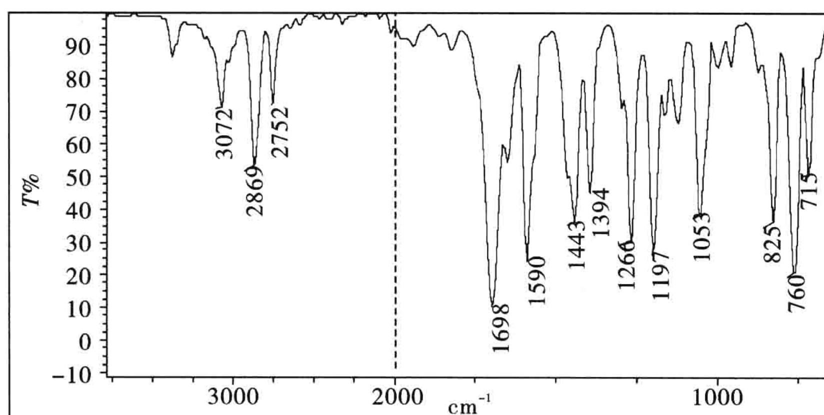


图 2.57　未知物红外光谱图

解　分子式为 C_7H_5OCl，所以化合物的不饱和度UN=(1+7)-(5+1)/2=5，UN≥4，化合物可能含有苯环。

3072 cm^{-1}为芳氢的伸缩振动吸收峰；

1590 cm^{-1}；1443 cm^{-1}为苯环骨架振动吸收带；

760 cm^{-1}为苯环上相邻4个氢的面外弯曲振动，表明苯环是邻位取代；

1698 cm^{-1}为共轭的羰基伸缩振动吸收峰；

2869 cm^{-1}；2752 cm^{-1}为醛氢的 Fermi 共振吸收峰。

综合以上分析，化合物的结构为：2-氯苯甲醛。

该结构与谱图相符。

例2.21　分子式 $C_9H_{12}O$，红外光谱如图2.58，试推导其结构。

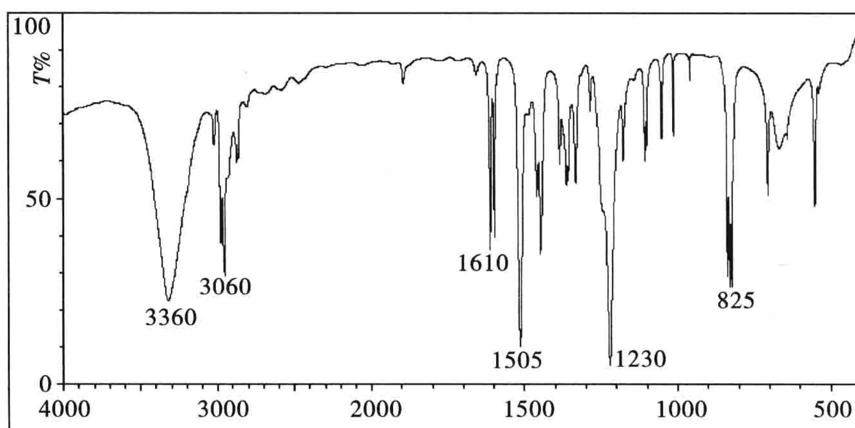


图2.58　未知物红外光谱图

解　分子式为 $C_9H_{12}O$，所以化合物的不饱和度 $UN=(1+9)-12/2=4$，$UN\geq4$，化合物可能含有苯环。

3060 cm^{-1}为芳氢的伸缩振动吸收峰；

1610 cm^{-1}；1505 cm^{-1}为苯环骨架振动吸收带；

825 cm^{-1}为苯环上相邻2个氢的面外弯曲振动，表明苯环是对位取代；

3360 cm^{-1}强的宽峰为形成氢键的羟基伸缩振动吸收峰；

1230 cm^{-1}为酚羟基的 C—O 伸缩振动吸收峰。

综合以上分析，化合物的结构为：对丙基苯酚或对异丙基苯酚。

观察1375 cm^{-1}处甲基的弯曲振动吸收峰裂分为强度大致相等的双峰，因此判断分子中应有异丙基的存在，所以化合物的结构应为对异丙基苯酚。

例2.22　分子式 $C_{14}H_{10}$，红外光谱如图2.59，试推导其结构。

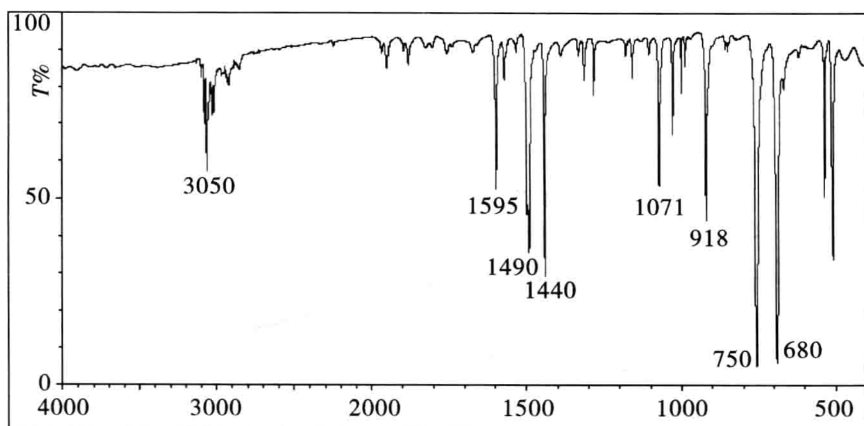


图 2.59 未知物红外光谱图

解　分子式为 $C_{14}H_{10}$，所以化合物的不饱和度 UN = (1+14) − 10/2 = 10，UN≥4，化合物可能含有苯环，且可能含有两个苯环。

3050 cm^{-1} 为芳氢的伸缩振动吸收峰；

1595 cm^{-1}；1490 cm^{-1}；1440 cm^{-1} 为苯环骨架振动吸收带；

750 cm^{-1} 为苯环上相邻 5 个氢的面外弯曲振动，表明苯环是单取代；

由于没有其他信息，因此判断化合物有两个单取代的苯环。整个谱图较简单，所以有可能为对称结构。从分子式中减去两个单取代苯环，只剩两个碳，且除去两个苯环的 8 个不饱和度，还有两个不饱和度，所以剩余的两个碳应为一个炔键。因为炔键的完全对称，其伸缩振动为红外非活性振动，从而导致炔键未出峰。

综合以上分析，化合物的结构为：二苯基乙炔。

该结构与谱图相符。

例 2.23　分子式 C_7H_8S，红外光谱如图 2.60，试推导其结构。

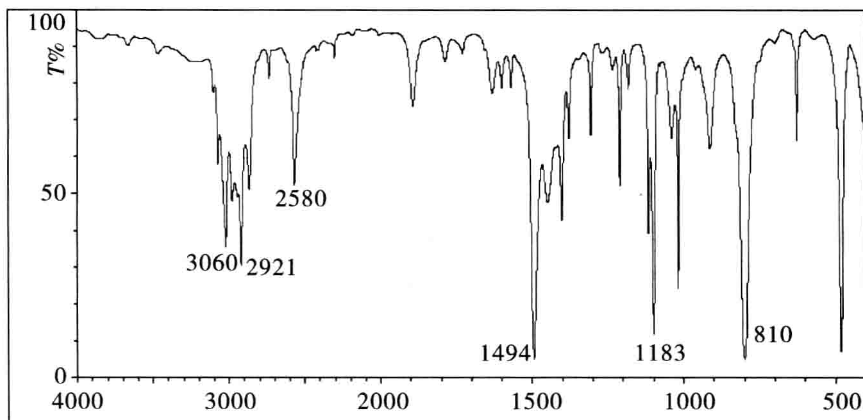


图 2.60 未知物红外光谱图

解　分子式为 C_7H_8S，所以化合物的不饱和度 UN = (1+7) − 8/2 = 4，UN≥4，化合物可能含有苯环。

3060 cm^{-1} 为芳氢的伸缩振动吸收峰；

1494 cm^{-1} 为苯环骨架振动吸收带；

810 cm^{-1} 为苯环上相邻 2 个氢的面外弯曲振动，表明苯环是对位取代；

2580 cm^{-1} 为 S—H 伸缩振动吸收峰；

综合以上分析，化合物的结构为：对甲基硫酚。

该结构与谱图相符。

例 2.24　分子式 $C_5H_8O_2$，红外光谱如图 2.61，试推导其结构。

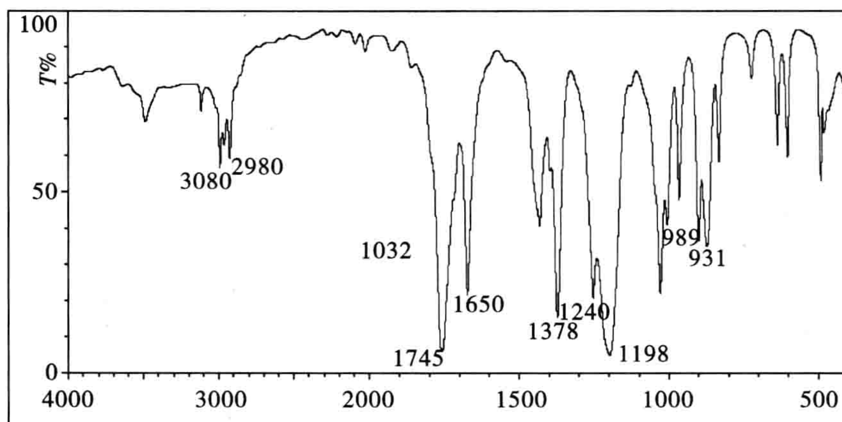


图 2.61　未知物红外光谱图

解　分子式为 $C_5H_8O_2$，所以化合物的不饱和度 UN = (1+5) − 8/2 = 2。

1745 cm^{-1} 为羰基伸缩振动吸收峰，从其位置推断可能为酯羰基；

1198 cm^{-1} 处强峰为酯羰基的 C-O-C 不对称伸缩振动吸收峰，因此存在酯羰基，且从 C—O—C 不对称伸缩振动吸收峰的位置初步推断可能为乙酸酯；

1378 cm^{-1} 处甲基的面内弯曲振动吸收峰较强，也提示甲基可能和羰基直接相连；

综合以上分析，化合物应为乙酸酯；

1650 cm^{-1} 为烯键的伸缩振动吸收峰；

931 cm^{-1}；989 cm^{-1} 为烯氢的弯曲振动吸收峰，且为单取代端烯的特征；

综合以上分析，化合物的结构为：乙酸烯丙酯。

该结构与谱图相符。

例 2.25　分子式 C_3H_3N，红外光谱如图 2.62，试推导其结构。

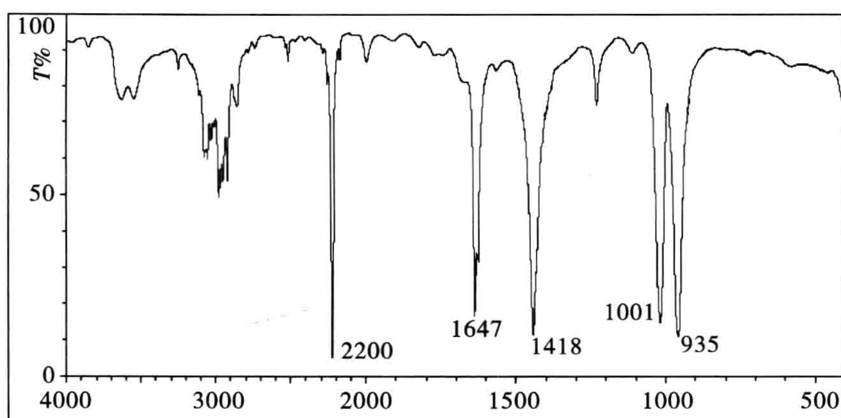


图 2.62　未知物红外光谱图

解　分子式为 C_3H_3N，所以化合物的不饱和度 $UN=(1+3)+(1-3)/2=3$。

1647 cm^{-1} 为烯键的伸缩振动吸收峰；

935 cm^{-1}；1001 cm^{-1} 为烯氢的弯曲振动吸收峰，且为单取代端烯的特征；

1418 cm^{-1} 为亚甲基的弯曲振动吸收峰，无 1375 cm^{-1} 峰说明化合物中可能不含有甲基；

2200 cm^{-1} 为叁键伸缩振动吸收峰，除去一个端烯，一个亚甲基，从分子式可知不可能是炔键，因此该峰为腈基的伸缩振动吸收峰；

综合以上分析，化合物的结构为：丙烯腈。

该结构与谱图相符。

3 核磁共振氢谱

1945年美国斯坦福大学和哈佛大学的F. Bloch和E. M. Purcell两个研究组首次独立观察到核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)现象，为此他们二人获得了1952年诺贝尔物理奖，自此以后核磁共振谱学快速发展成为化学家、生物化学家、物理学家以及医药学家们不可缺少的物理方法。在1980年以前核磁共振主要采用一维图谱，即只有一个频率坐标，而第二个坐标为信号强度。20世纪80年代以后二维核磁共振技术(2 dimensional nucbear magnetic resonance, 2D-NMR)发展成熟，即两个坐标轴皆为频率坐标，信号强度出现在第三维空间，此技术现已成为常规分析手段。二维核磁共振谱的发明是核磁共振技术划时代的发展，在二维核磁共振谱方面做出突出贡献的瑞士核磁共振谱学家Richard R. Ernst获得了1991年诺贝尔化学奖。核磁共振在化学、药学上主要用来测定分子的化学结构，尤其是天然存在的复杂有机分子的结构，从液体核磁共振谱中可以得到多方面的结构信息，而这些信息用其他方法是难以得到的。

核磁共振光谱(nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR)也是一种吸收光谱。测定时将样品(一般为溶液状态)置于强磁场(1 ~ 15 Tesla)中，用射频电磁波(MHz, $\lambda = 1 \sim 10$ m)照射样品，样品中某些具有磁性的原子核将产生核能级的跃迁而引起电磁波的吸收。因此，它是研究静磁场中磁性原子核与电磁波相互作用的科学。

其中应用最广泛的是：^{1}H-核磁共振光谱(proton magnetic resonance, ^{1}H-NMR，简称氢谱)和^{13}C-核磁共振光谱(carbon magnetic resonance, ^{13}C-NMR，简称碳谱)。前者可提供分子中氢原子所处的化学环境、各官能团或分子“骨架”上氢原子的相对数目，以及分子构型等有关信息。后者可直接提供有关分子“骨架”结构的信息。二者互相补充和印证已成为研究有机化合物分子结构不可缺少的工具。

近30年来，随着高磁场和计算机的普及，特别是二维核磁共振光谱(2D-NMR)和脉冲Fourier变换技术的开发和应用，使核磁共振光谱的应用不仅在分子科学而且在生命科学领域范围都有了新的突破。

3.1 核磁共振基本理论

3.1.1 原子核的自旋运动

在对原子光谱超精细结构的研究测定中,人们发现了核的自旋运动。在所有元素的同位素中,大约有一半的原子核具有自旋运动。原子核是带正电荷的粒子,其自旋运动将产生磁矩,但并非所有同位素的原子核都具有自旋运动,只有存在自旋运动的原子核才具有磁矩。这些具有自旋运动的原子核(简称自旋核)是核磁共振研究的对象。在量子力学中,用下述物理量来描述原子核的自旋运动。

3.1.1.1 自旋量子数(I)

自旋量子数(spin quantum number)是描述原子核自旋运动的量子数。自旋量子数可以是整数、半整数或零,它与原子核中质子数和中子数有关。自旋量子数不同的核,其核电荷分布形状亦不同。

(1)质子数和中子数均为偶数的核,如$^{12}C_6$、$^{16}O_8$、$^{32}S_{16}$、…,$I=0$,无自旋运动,无核磁共振现象,核电荷呈球形分布;

(2)质子数和中子数均为奇数的核,如$^{14}N_7$、$^{2}H_1$、$^{10}B_5$等,$I=1,2,3\cdots$正整数,核电荷呈伸长的椭球形分布;

(3)质子数和中子数一为奇数,另一为偶数的核,$I=1/2,3/2,5/2\cdots$半整数,此类核又分两种情况:①如$^{1}H_1$、$^{13}C_6$、$^{15}N_7$、$^{19}F_9$、$^{31}P_{15}$等核,$I=1/2$,核电荷呈球形分布,它们的核磁共振现象较为简单,是核磁共振研究的主要对象;②如$^{11}B_5$、$^{35}Cl_{17}$、$^{37}Cl_{17}$、$^{33}S_{16}$、$^{81}Br_{35}$等核,I是1/2奇整数倍,核电荷呈扁平的椭球形分布。

核电荷分布不均匀(非球形对称)的原子核,称为电四极矩核。它们对核磁共振产生较为复杂的影响,常导致核磁共振谱线的加宽。

3.1.1.2 自旋角动量(P)

核在做自旋运动时,具有一定的自旋角动量(spin angular momentum)。根据量子力学理论,当原子核的自旋量子数I非零时,它具有自旋角动量(P),其值为:

$$P=\eta\sqrt{I(I+1)} \tag{3.1}$$

式中,h为Plank常数,η为$\dfrac{h}{2\pi}$。

3.1.1.3 核磁矩(μ)

根据经典电磁理论,任何带电物体的旋转运动都会产生磁场,表面带正电荷的原子核绕轴自旋,因此可把自旋核看作一个小磁棒,称之为磁偶极子(magnetic dipole),如图3.1所示。

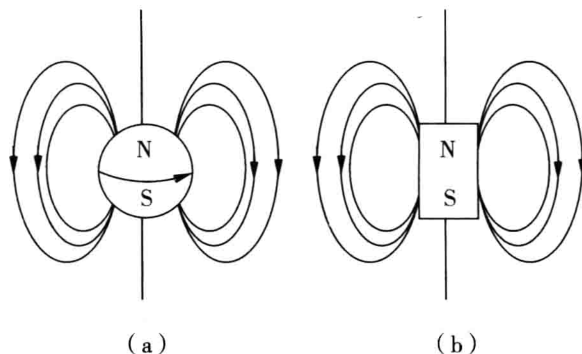


图 3.1 自旋核与磁矩

(a)自旋核产生的磁场(磁场方向服从右手定则);(b)与自旋核相似的小磁棒

自旋所产生的磁场,其大小用核磁矩(magnetic dipole momentum)μ 表示。μ 与原子核的角动量(P)成正比:

$$\mu=\gamma\times P \tag{3.2}$$

γ 称为磁旋比(magnetogyric ratio),也称为旋磁比(gyromagnetic ratio),是原子核的重要属性,特定原子核的 γ 是常数。

3.1.2 自旋核在外磁场中的性质

3.1.2.1 自旋核的取向和能级

在无外磁场的空间,自旋的角动量和磁矩可以任意取向。然而,在强外磁场中,核磁矩受外磁场扭力矩的作用进行定向排列。具有特定自旋量子数 I 的核,其有 $2I+1$ 种取向,每种取向可用一个磁量子数 m 表示,各对应于一定的磁能级。m 可取下列数值:$m=I,I-1,\cdots,-I+1,-I$。图 3.2 表示具有不同自旋量子数的核,其角动量和磁矩在外磁场(H_0)中的取向。

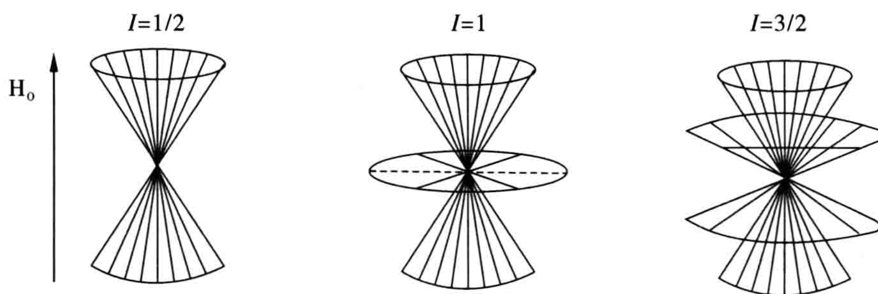


图 3.2 不同自旋量子数的核,其角动量和磁矩在外磁场(H_0)中的取向

^{1}H 和 ^{13}C 核的 $I=1/2$,其角动量和磁矩在外磁场中只有两种取向,即 $m=+1/2$,角动量和磁矩与外磁场同方向,称为 α 自旋态;$m=-1/2$,角动量和磁矩与外磁场逆方向,称为 β 自旋态,如图 3.3 所示。

P 在外磁场方向（Z 轴方向）上的分量为 P_Z：

$$P_Z = P\cos\theta = m\eta \tag{3.3}$$

相应的 μ 在外磁场方向（Z 轴方向）上的分量为 μ_Z：

$$\mu_Z = \mu\cos\theta = \gamma P_Z = m\gamma\eta \tag{3.4}$$

在外磁场 H_0 中，磁矩与外磁场相互作用，其能量 E 可用下式表示：

$$E = -\mu_Z H_0 = -m\gamma\eta H_0 \tag{3.5}$$

相邻两磁能级间的能量差 ΔE 为（$\Delta m = \pm 1$）：

$$\Delta E = \gamma\eta H_0 \tag{3.6}$$

由此可见，ΔE 与外磁场强度成正比。在没有外磁场存在下，自旋核不产生能级分裂（$\Delta E = \gamma\eta H$），称为体系能量简并。ΔE 还与核的特征常数 γ 成正比。

$I = 1/2$ 的核角动量和磁矩在外磁场中只有两种取向，且分裂成两个能级，即当 $m = +1/2$，为 α 自旋态时，$E_{+1/2} = -\gamma\eta H_0/2$，能量较低；$m = -1/2$，为 β 自旋态时，$E_{-1/2} = \gamma\eta H_0/2$，能量较高，如图 3.4 所示。

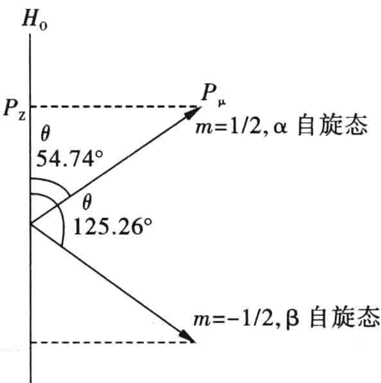


图 3.3　$I = 1/2$ 的核角动量和磁矩在外磁场（H_0）中的取向

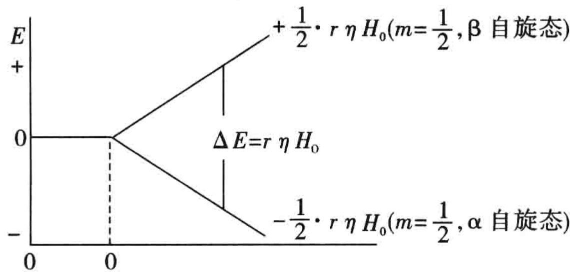


图 3.4　$I = 1/2$ 的核在外磁场（H_0）中的能级分裂

3.1.2.2　自旋核的进动

自旋核在外磁场下的运动方式可以借助陀螺的旋转运动加以近似说明。当陀螺的旋转轴与重力场作用方向有偏差时，陀螺就会产生摇头运动——进动。自旋核受外磁场扭力矩作用产生类似上述陀螺的运动，如图 3.5 所示。一些核磁矩（α 自旋态）绕 H_0 方向以角频率 ω_0 进动，另一些核磁矩（β 自旋态）以同样的 ω_0 绕 $-H_0$ 方向进动。这种运动方式称为 Larmor 进动，进动角频率 ω_0 称为 Larmor 频率。

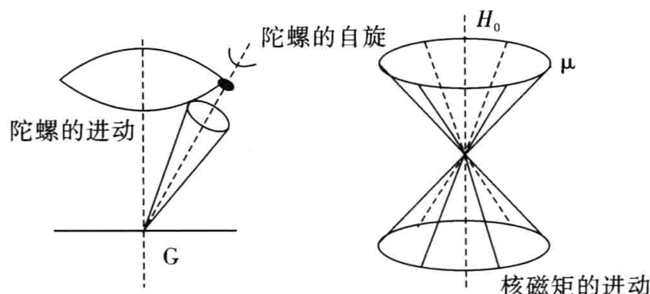


图 3.5 陀螺及核磁矩的进动

3.1.2.3 核磁共振现象

用垂直于外磁场的射频磁场 H_1(一般 $H_1<H_0$)照射置于外磁场内的自旋核(如 ^{1}H 和 ^{13}C),实际上,一般是在 x 轴方向加上一个线偏振的交变磁场,可以把这个线偏振磁场分解成大小相等,旋转方向相反的两个圆偏振磁场。其中一个圆偏振磁场的旋转方向与核磁矩进动方向相同,它能与核磁矩发生相互作用;而另一个圆偏振磁场的旋转方向相反,它与核磁矩作用时间很短,对核磁矩的影响可以忽略。

在静磁场中,具有磁矩的原子核存在着不同的能级,当射频磁场的能量(E_1)等于核自旋跃迁能($E_1=\Delta E$)时,即旋转磁场角频率(ω_1)与核磁矩进动角频率即 Larmor 频率(ω_0)相等时,自旋核将吸收射频场能量,由 α 自旋态(低能态)跃迁至 β 自旋态(高能态)。这种现象称为核磁共振。此时,核磁矩对外磁场 H_0的取向发生倒转。

根据核磁共振的条件,则有:

$$\omega_1=\omega_0=\gamma H_0 \tag{3.7}$$

或

$$\gamma_1=\gamma_0=\frac{\gamma H_0}{2\pi} \tag{3.8}$$

3.1.3 核的弛豫

根据 Boltzmann 定律计算,体系在平衡状态时,低能态的核比高能态的核只占有极微的优势。如每一百万个质子中 α 自旋态比 β 自旋态的数目多 10 个左右。因此,可引出两点结论:一是低能态核数目略高于高能态核数目,说明磁性核由低能态跃迁至高能态的可能性是存在的,这是产生核磁共振的前提。二是因为两种能态分布相差甚微,故由低能态向高能态跃迁的几率很小,说明产生 NMR 的灵敏度很低。

高能态的核必须放出能量返回低能态,这样才能维持低能态始终占优势。否则,高低能态核的数目很快就达到相等,称之为饱和,致使共振信号强度减弱,以至完全消失。测定光谱时如果射频电磁波强度过大或扫描时间过长,就会出现这种现象。在其他光谱(如 UV)中,激发态可通过碰撞以热能方式转移给体系,或经过自发辐射较长波长电磁波使激发态去活,同时产生发射光谱。

但在核磁共振光谱中,激发态的核受外围电子的包围,不能通过碰撞方式将能量释

放出来;同时用射频电磁波照射样品时,通过自发辐射放出能量的几率几乎是零。此时,高能态的核须通过其他适当的途径将其获得的能量释放到周围环境中去,使其回到低能态,这一过程称为弛豫。

3.2 核磁共振仪与核磁共振光谱的测定

核磁共振仪是检测核磁共振现象的仪器。其型号和种类已有很多,按外磁场的来源可以分为永久磁铁、电磁铁和超导磁铁三种。由于磁场强度大小不同,所用的照射频率亦不同,可分为 60 MHz(1.409 T)、90 MHz(2.110 T)、100 MHz(2.349 T)、200 MHz(4.697 T)、500 MHz(11.743 T)等。按射频磁场施加的方式又可分为连续波核磁共振仪(CW-NMR)和脉冲 Fourier 变换核磁共振仪(PFT-NMR)两类。

电磁铁的核磁共振仪,最高达 100 MHz。超导磁铁不仅可获得高磁场,且有很好的稳定性,目前商品化的仪器已达到 900 MHz。因为 NMR 共振信号的强度约与磁场强度的平方成正比,磁场强度越大,得到的信号越强。故外磁场强度越大的仪器,分辨率和灵敏度就越高。更主要的优点是可以使图谱简化(在低 MHz 仪器上测定呈高级偶合的信号,在高 MHz 仪器上测定时信号常呈一级偶合),便于分析。

3.2.1 连续波核磁共振仪

连续波核磁共振仪是把射频磁场连续不断地加到样品上,得到频率域谱(或称频谱)。连续波核磁共振仪工作原理如图 3.6 所示。

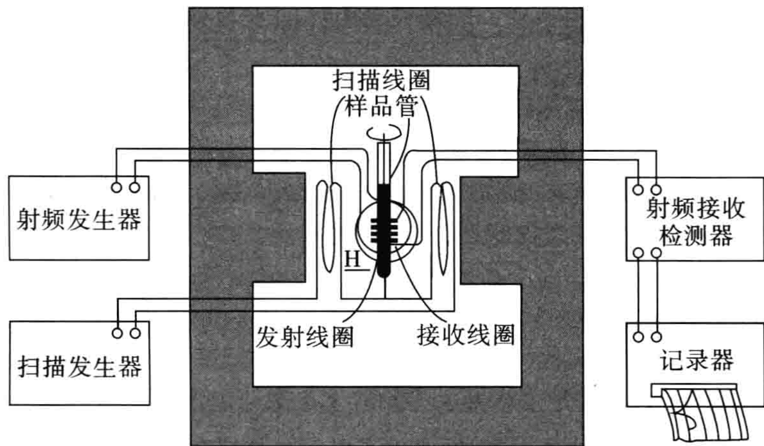


图 3.6 连续波核磁共振仪工作原理示意图

两个凸状的磁铁供作样品的外磁场,加上两个线圈(扫描线圈),通以直流电,可以调节磁场强度。样品装在口径均一的玻璃管中,管外绕以线圈作为信号接收器(接收线圈),并连接到示波器和记录器上。入射电磁波用射频振荡器发生,振荡器连接的线圈(发射线圈)与接收器线圈垂直,可以避免相互偶合,防止电磁感应的干扰。测定时,一般是固定电磁波频率,改变外磁场(磁场扫描),这样较为方便。当发生核磁共振时,核磁矩

发生的方向改变，为接收器线圈所感应，放大后即可表现于示波器上或用记录器描绘下来。

为满足发生核磁共振的条件，有两种方式：固定静磁场强度 H_0，扫描电磁波频率 ν；或者固定电磁波频率 ν，扫描静磁场强度 H_0。这两种方式均为连续扫描方式，其相应的仪器称为连续波(continuous wave)核磁共振仪，一般的连续波核磁共振仪均可分别采用这两种方式作图。随着脉冲-傅里叶核磁共振仪的兴起，连续波谱仪已被其取代。

3.2.2 脉冲-Fourier 变换核磁共振仪

连续波核磁共振仪的不足之处在于它在某一时刻只能记录波谱中很窄的一部分信号。由于单频发射和接收，单位时间内获得的信息量很少。以^{1}H-谱为例，扫描产生所有^{1}H 共振信号组成一张图谱需要数分钟时间。对于不灵敏核，如^{13}C，用连续波仪器获得其核磁共振谱几乎是不可能的。图 3.7 表示了超导磁体的线路排列情况。

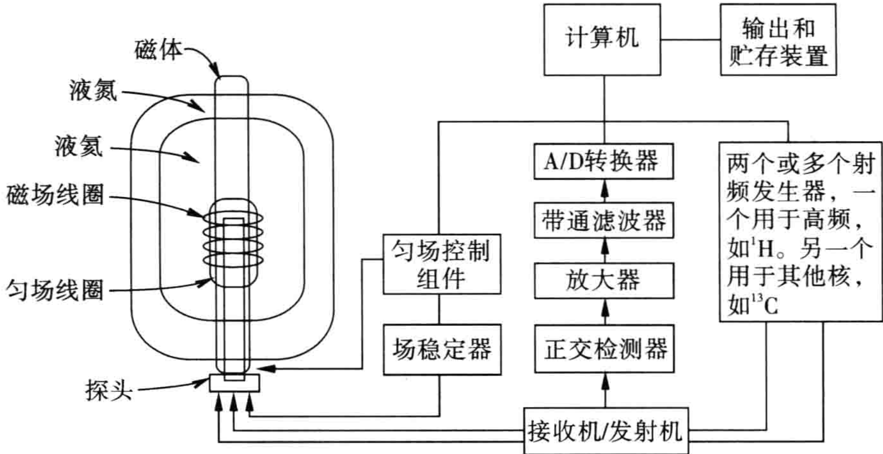


图 3.7 用超导磁体的傅立叶变换 NMR 谱仪示意图

探头和磁体的 z 轴平行。磁体用杜瓦罐中的液氦外包液氮冷却

脉冲-Fourier 变换核磁共振仪是把射频磁场以窄脉冲的方式加到样品上，得到时间域谱(或称自由感应衰减信号)。再用电子计算机进行 Fourier 变换，得到一般可以观察的频率域谱。

PFT-NMR 谱仪的优点：

(1)大幅度提高了仪器的灵敏度，即实现了 Fellett 效应(Fellett adventage 系指单位时间内可获得更多的信息量)，有可能对丰度小、磁旋比亦比较小的核进行核磁共振测定。以氢谱而论，样品的用量可以从 CW-NMR 的几十毫克降到 1 mg 以下。

(2)测定速度快，可用于研究核的动态过程、瞬间过程、反应动力学等，测定的时间也明显缩短。

(3)使用方便，采用了计算机控制管理，自动化程度高，简便迅速。

(4)用途广泛，可进行各种液体高分辨核磁共振实验，还可用于固体高分辨的测量。

3.2.3 样品和溶剂

这里仅对液体样品的高分辨 NMR 波谱进行讨论。溶液不应含有不溶物、灰尘或顺磁性物质。这些杂质的存在,将导致局部磁场的不均匀而使谱线加宽,严重时可使图谱完全丧失应有的细节。

CW-NMR 仪器需要的样品量为 15 ~ 30 mg。PFT-NMR 仪器对 ^{1}H 谱测定时只需样品 1 mg 左右,最少仅几微克即能检测;测定 ^{13}C 谱所需样品量是数毫克至数十毫克。样品管分不同的外径,分别为 φ=5、8、10 mm。为保持旋转均匀及良好的分辨率,管壁内外应均匀、平直。为防止溶剂挥发,应盖上管帽。在测定时,样品管要不停地旋转,转速为 10 ~ 20 转/秒。旋转的目的主要是防止局部磁场的不均匀。

理想的溶剂应不含质子,沸点较低,化学惰性,与样品分子不发生缔合,最好是磁各向同性,不至于影响样品分子的磁屏蔽。氘代溶剂的使用最为普遍,常用的有 $CDCl_3$、CD_3OD、$(CD_3)_2CO$、$(CD_3)_2SO$、C_6D_6、D_2O 等,其中以氘代氯仿应用最多。

氘代二甲亚砜($DMSO-d_6$)能溶解多种有机化合物,也是一种广泛使用的溶剂。它是强氢键性溶剂,能和醇或糖中的羟基形成氢键而抑制羟基的交换,使羟基质子同 α 碳质子偶合而产生多重裂分。它的主要缺点是黏度很大,往往会引起谱峰分辨率下降。有时在氘代氯仿中加入 1 至 2 滴氘代 DMSO,可以明显地增加样品的溶解度,又可避免单独使用 DMSO 所引起的上述问题。须注意,此时杂质氯仿的质子信号将从 δ 7.3 移至δ 7.8 ~ 8。

氘代芳香溶剂(如苯,吡啶)有各向异性效应,会使溶质分子产生选择性化学位移。这些"溶剂位移"可达 δ 0.5 以上。有时也可利用这一特性将彼此重叠的峰分开,并获得测定化合物立体结构的信息。

对于水溶性的样品(如多羟基、多羧基类化合物),用重水作溶剂时,要注意样品分子中活泼氢(如 OH、NH_2、COOH 等)易被重氢交换掉,因此,这些质子信号将不呈现;对于胺类、氨基酸及肽类的 NMR 分析,常使用三氟醋酸(TFA)作溶剂,溶剂峰在低场,一般不干扰测定,使用时要注意化合物有无分解。但是,溶剂的选择主要是根据样品在该溶剂中有无较大的溶解度而定。

氘代溶剂由于氘代度一般只有 99.5% 左右,且常含有微量水。因此,须注意残留的未氘代溶剂峰和水峰。由于氢键等影响,不同溶剂中杂质水峰的位置有差异。解析 NMR 谱时,要能辨认这些溶剂杂质峰。表 3.1 列出了一些常用氘代溶剂的物理常数及其共振峰的化学位移。

表 3.1 常用氘代溶剂的物理常数及其共振峰的化学位移

溶剂	mp*	bp*	δ_H(裂分数)**	δ_C(裂分数)**	备 注
氯仿-d_3	-64	62	7.24(1)	77.0(3)	H_2O 杂质 δ 1.5 ~ 1.7 单峰
丙酮-d_6	-94	57		206.0(宽)	H_2O 杂质 δ 3.2 单峰

续表 3.1

溶剂	mp*	bp*	δ_H(裂分数)**	δ_C(裂分数)**	备 注
			2.04(5)	29.8(7)	
苯-d_6	5	80	7.15(宽)	128.0(3)	H_2O 杂质 δ 0.5 单峰
重水-d_2	3.8	101.4	4.63***		
二甲亚砜-d_6	18	189	2.49(5)	39.5(7)	H_2O 杂质 δ 3.4 单峰
乙腈-d_3	-45	82	1.93(5)	118.2(宽), 1.3(7)	
吡啶-d_5	-42	116	8.71(宽)	149.9(3)	
			7.55(宽)	135.5(3)	
			7.19(宽)	123.5(3)	
甲醇-d_4	-98	65	4.78(1) 3.30(5)	49.07(7)	
乙醇-d_6	<-130	79	5.19(1)		
			3.55(宽)	56.8(5)	
			1.11(多)	17.2(7)	
三氟醋酸-d	-15	72	11.50(1)	164.2(4) 116.6(4)	

*表中 mp 及 bp 为摄氏度(℃);**裂分数"宽"代表宽峰,"多"代表多重峰;δ_H 为未氘代杂质的质子位移;***以4,4-二甲基-4-硅戊烷磺酸钠(DSS)为内标,其他均以四甲基硅烷(TMS)为内标。

3.2.4 核磁共振光谱

核磁共振光谱是以共振峰频率(常以 δ 表示)对峰强度作图而得的。图 3.8 是在 600 MHz仪器上测得的乙基苯的^{1}H-NMR 谱。在图谱上从左到右磁场强度递增,最右边 $\delta=0$ 的峰为 TMS 峰。图上有两条曲线,下面的一条是共振谱线,上面的阶梯形曲线表示各共振峰相对强度的积分线。

从核磁共振氢谱图上,通常可以获得四个方面的结构信息:

(1)共振峰的位置即化学位移　常用化学位移(chemical shift)可以用无单位的符号 δ 表示或 ppm 表示。有时亦用相对共振频率(与 TMS 相比)表示化学位移,其单位是 Hz (又名 cps)。δ 值的大小可提供核的化学环境信息,即提供分子中质子所处官能团的

信息。

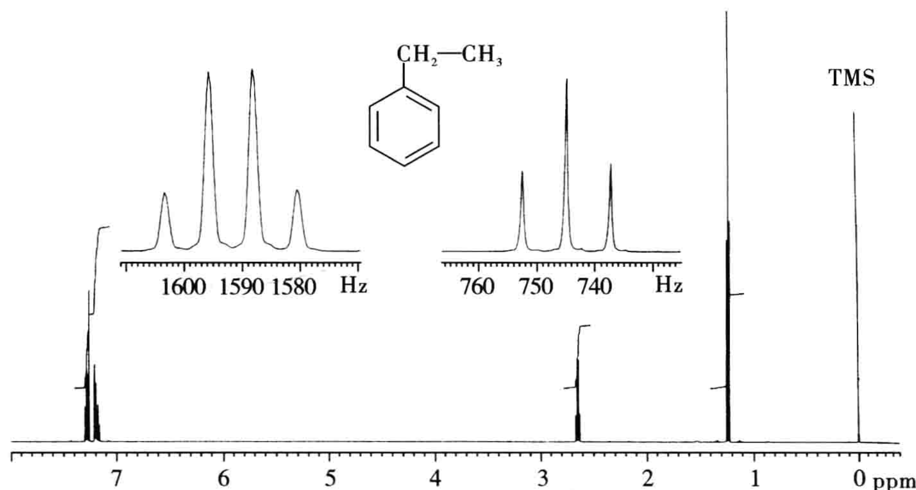


图 3.8 乙基苯的[1]H-NMR 谱(600 MHz,$CDCl_3$)

(2)峰的裂分　由峰型和偶合常数(J)可提供相邻核的数目和成键情况的信息。

(3)峰的面积　表示该峰的强度,峰面积的大小与产生该峰的质子数目成正比。可提供每一共振峰所对应的氢原子数目,这一点也是核磁共振谱用于定量分析的依据。

NMR 谱上信号的强度(峰的面积)表现为与共振峰对应的质子数量成正比,而通过各种类型质子的数量往往可以直接推测分子结构。因此峰面积也是结构测定的重要参数之一。

氢谱中,一般实验条件下测定的峰强度与该峰对应的质子数目成正比,不受其他任何因素的影响,当然也与质子的化学环境无关。氢谱上各信号峰强度之比,应等于相应的质子数之比。现代仪器测得的氢谱,有的在共振峰的上方用积分线高度确定信号强度,有的在共振峰的下方用数字直接描述共振峰的面积,确定信号强度。目前常用的表示方法是直接标明共振峰的相对面积。

图 3.9 为 β-溴甲基丁烯内酯的三种质子的积分,根据积分高度,它们分别对应于 HC ═C,OCH_2,$BrCH_2$,它们质子个数比与积分面积比一致为 1 ∶ 2 ∶ 2。

用未受干扰的已知氢数目的单峰的积分曲线高度为标准,推定其他峰所对应的氢数目。

对混合物进行氢谱分析是共振信号强度的另一个重要功能,图 3.10 是 β-甲基丁烯内酯,β-溴甲基丁烯内酯和 β-溴甲基丁烯酸混合物的氢谱。其中第Ⅰ组峰即 δ 6.04、δ 5.03和 δ 3.98 是 β-溴甲基丁烯内酯 HC ═C,OCH_2,$BrCH_2$ 的吸收信号;第Ⅱ组峰即 δ 6.07、δ 4.87 和 δ 2.30 是 β-溴甲基丁烯酸 HC ═C,$BrCH_2$,CH_3 的质子信号。第Ⅲ组峰即δ 5.86、δ 4.73 和 δ 2.14 为 β-甲基丁烯内酯 HC ═C,CH_2,CH_3 的质子信号。根据相同质子数目的基团(CH_2)的积分面积比可以判断它们的混合比例大约为:a/b/c = 2.3/0.46/0.53 = 46/9/11。

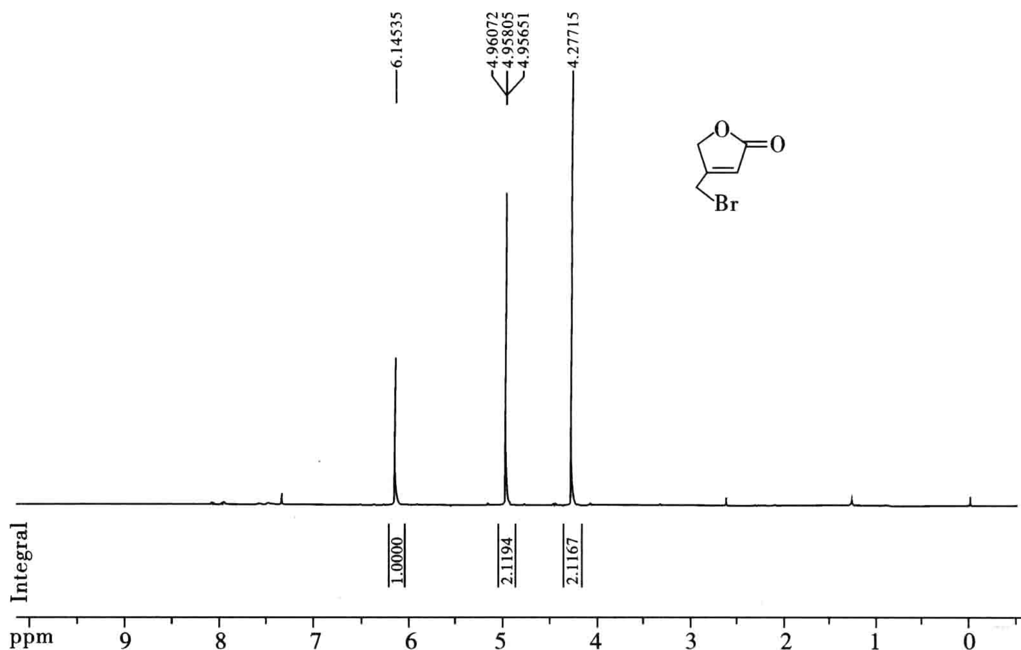


图 3.9　β-溴甲基丁烯内酯[1] H-NMR(400 MHz,$CDCl_3$)

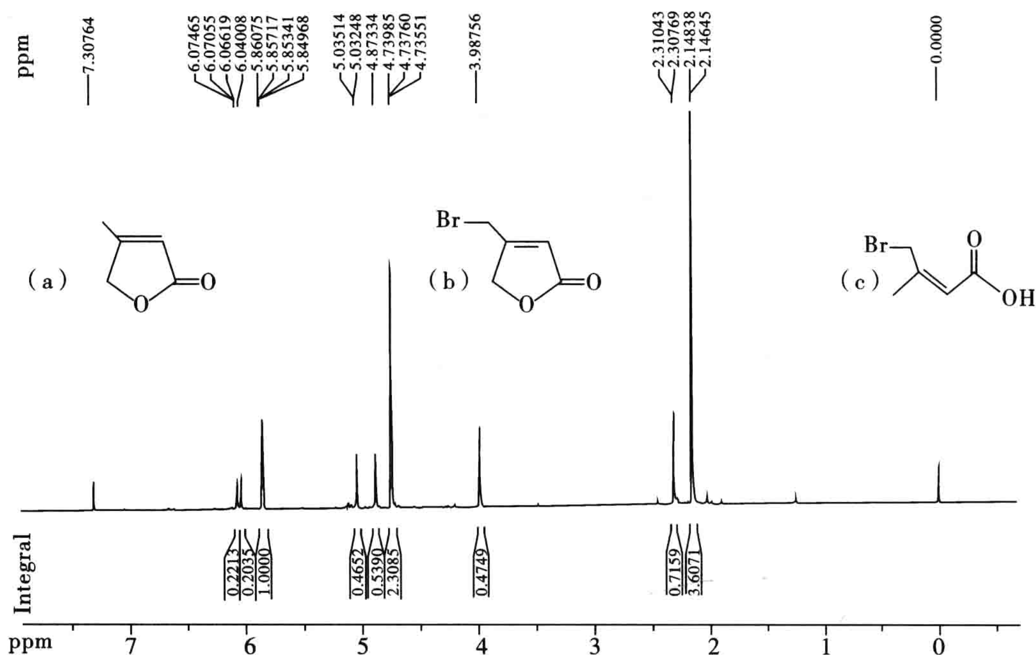


图 3.10　β-甲基丁烯内酯(a),β-溴甲基丁烯内酯(b)和 β-溴甲基丁烯酸(c)混合物的 H-NMR(400 MHz,$CDCl_3$)

(4)峰的形状　包括谱峰的宽度和裂分峰的形状。在^{1}H-NMR 谱中,根据峰形可以判断质子间的相互连接关系。

3.3　化学位移

分子中处在不同化学环境的同种磁性核,它们的共振频率有差异。如^{1}H-NMR 谱中,处在不同基团上的质子,它们的化学环境不同,产生信号的位置(即共振频率)不同。表示这种不同质子的共振信号位置差别的物理量,称之为化学位移。化学位移反映了磁性核所处的化学环境,对结构测定非常有用。

3.3.1　化学位移的产生——电子的屏蔽效应

分子中的电子除在轨道上绕核运转外,同时进行自旋,因而产生磁矩。但多数分子中的电子都是成双成对的,且自旋方向相反,由此产生的磁矩相互抵消,所以净磁矩为零。但当这些分子被放在外磁场内时,按照 Lenz 定律,它们的电子运动被限制在对外磁场垂直的平面上循环,并产生与外磁场方向相反的感应磁场(H_i)。如图 3.11 所示。

这种核外电子云环流对抗外磁场的作用,称为屏蔽效应。磁性核所受屏蔽效应的大小,由围绕它的电子云密度决定。电子云密度大,屏蔽效应也大。为了使同种磁性核在固定射频的核磁共振仪上都能发生共振,就必须改变外磁场强度,以克服屏蔽效应。

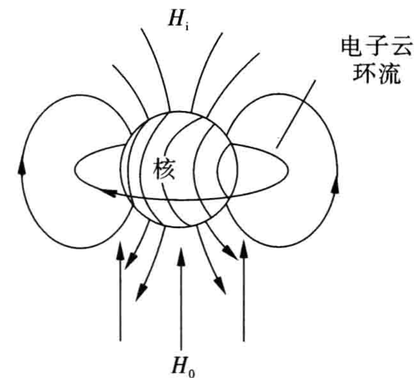


图 3.11　外磁场中核自旋产生感应磁场示意图

这样,外围电子云密度大的核有较大的屏蔽效应,在较高的外磁场中发生共振;而外围电子云密度小的核,有较小的屏蔽效应,在较低的外磁场中发生共振。分子中处于不同化学环境(如化学键的类型、邻近基团的诱导效应、共轭效应等的不同)的同种磁性核,由于其外围电子云分布情况各不相同,因而受到不同程度的屏蔽效应作用,因此就存在略有区别的共振条件,这是化学位移产生的原因。所以,可根据化学位移的不同,推断出核所处的化学环境。

电子对核的屏蔽效应与外磁场强度成正比,可用下式表示:

$$H_1 = \sigma H_0$$

式中,σ 为屏蔽常数,它与核外电子云密度成正比;H_0为外磁场强度。

因此,核受到电子屏蔽效应时,实际所受的外磁场强度(H_N)为:

$$H_N = H_0 - H_1 = H_0(1-\sigma) \tag{3.9}$$

这样,对于受屏蔽核的核磁共振条件可用下式表示:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_N = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 (1-\sigma) \tag{3.10}$$

由上式可知,核磁共振条件还受屏蔽常数的影响。在固定射频的条件下,核的屏蔽常数增加,发生共振所需的外磁场强度亦增加。

3.3.2 化学位移标准物质和化学位移的表示

化合物中处在不同化学环境的同种磁性核的共振条件虽有差异,但范围不大,^{1}H 差异范围约为 δ 10,^{13}C 约为 δ 200。因此,共振峰出现时,磁场强度绝对值的差异不可能被很精确地测出,现在均以相对数值来表示。以某一标准物质的共振峰为原点,测出各峰与原点的距离,精确度可达 1 Hz 以内。这种相对距离叫作化学位移。

现在一般采用的标准物质为四甲基硅烷(TMS)。TMS 为理想的标准物质,其分子式为$(CH_3)_4Si$,其作为标准物质有以下优点:

(1)TMS 上的氢和碳分别具有相同的化学环境——化学等价,它们的 NMR 信号均为单峰。样品中含少量的 TMS,即可测出其 NMR 信号。

(2)因为 Si 的电负性(1.9)比 C 的电负性(2.5)更小,TMS 上的氢和碳核外电子云密度相对较高,产生较大的屏蔽效应,所以,TMS 上的氢和碳信号均在高场区,一般不与样品分子中氢和碳信号产生互相重叠干扰。

(3)TMS 是烷烃,化学惰性,与样品分子不发生化学反应和分子间缔合。

(4)TMS 易溶于有机溶剂,沸点低(bp27 ℃),因此,使用方便,回收样品较容易。

标准物质可与样品同时放在溶剂中,称之为内标(内标法)。把 TMS 放在毛细管中,加封后把这个毛细管放在样品的溶液中进行测定,称之为外标(外标法)。

TMS 在很多有机溶剂中都有很好的溶解度,是一种理想的内标物。测定氢谱用重水作溶剂时,也可用 DSS(4,4-二甲基-4-硅戊烷磺酸钠)、叔丁醇等化合物作为内标准。这些化合物作为标准物的 δ 值(相对于 TMS)如表3.2所示。

表 3.2 核磁共振的标准物和性质

缩写	名 称	bp(℃)	δ
TMS	四甲基硅烷 $(CH_3)_4Si$	27	0.00
DSS	4,4-二甲基-4-硅戊烷磺酸钠	固体	0.00~2.90 *
HMDS	六甲基二硅醚 $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$	100	0.04

*除出现甲基信号外还出现亚甲基信号。

碳谱中常用的水溶性内标物是二氯甲烷(δ_C 67.4)和叔丁醇(δ_C 31.9)。化学位移值是推断分子结构的重要参数。特定结构环境中的磁核一般只有一个化学位移值,有些化合物的化学位移受溶剂、温度和浓度等因素的影响,在不同条件下测得的化学位移会有不同程度的变化。这一点在测定图谱或进行图谱解析时应当给予必要的注意。

化学位移有以下几种表示方法:

(1)用共振频率差($\Delta\nu$)表示,单位为 Hz。

$$\Delta\nu = \nu_{样品} - \nu_{标准} = \frac{\gamma}{2\pi}H_0(\sigma_{标准} - \sigma_{样品}) \tag{3.11}$$

用这种方法表示时,需注明外磁场强度 H_0,因为共振频率差与外磁场强度成正比,同一磁性核用不同 MHz 的仪器测定出来的共振频率差是不同的。例如某一磁性核在 60 MHz仪器上测得化学位移为 60 Hz,而在 100 MHz 仪器测定时,其化学位移则为 100 Hz。

(2)用 δ 值表示。

1970 年国际理论与应用化学协会(IUPAC)建议,化学位移一律采用 δ 值表示。并规定 TMS 左边的峰的 δ 为正值,右边的峰的 δ 为负值。这和早期的规定相反,在阅读早期相关文献时应注意这种区别。δ 值定义为:

$$\delta = \frac{\nu_{样品} - \nu_{标准}}{\nu_{标准}} \times 10^6 = \frac{\Delta\nu}{\nu_{标准}} \times 10^6 \tag{3.12}$$

或

$$\delta = \frac{\nu_{样品} - \nu_{标准}}{\nu_{标准}} \times 10^6 = \frac{\Delta H}{H_0} \times 10^6 \tag{3.13}$$

因为 $\Delta\nu/\nu_{标准}$ 及 $\Delta H/H_0$ 值均很小,只有百万分之几,为了方便使用 δ 值,将其乘以 10^6。而人们仍习惯将 δ 值加上 ppm(part per million)表示。

将式(3.10)代入式(3.12)可得:

$$\delta = \frac{\sigma_{样品} - \sigma_{标准}}{1 - \sigma_{标准}} \times 10^6 \approx (\sigma_{样品} - \sigma_{标准}) \times 10^6 \tag{3.14}$$

由上式可知,δ 值只取决于被测核与标准核的屏蔽常数之差,而与外磁场强度无关。这样当用不同的仪器测定同一磁核时,δ 值是相同的。

核磁共振光谱图从左到右,共振核的屏蔽常数逐渐增大,化学位移 δ 值相应减小,TMS $\delta = 0$;在外磁场强度不变的条件下,共振频率逐渐减小;在射频频率不变的条件下,外磁场强度逐渐增加。所以,人们常习惯地将光谱图的左端称为低场,光谱图的右端称为高场。

(3)用 τ 值表示　质子的化学位移范围一般在 δ 0 ~ 10 之间。早期文献报道中有采用 τ 值表示质子的化学位移的。

$$\tau = 10 - \delta \tag{3.15}$$

3.3.3　影响化学位移的因素

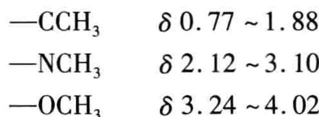
影响化学位移的因素主要有以下几种:电性效应、各向异性效应、氢键效应、快速质子交换反应和溶剂效应等。其中电性效应、各向异性效应是分子内发生的,快速质子交换、溶剂效应是在分子间起作用的因素,氢键效应在分子内、外部都会发生。

3.3.3.1　**电性效应**

电性效应即诱导效应和共轭效应的总称。氢核外围电子云密度的大小与取代基的

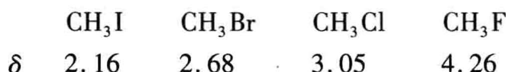
诱导效应和共轭效应有密切关系。

(1)诱导效应　电负性强的取代基,可使邻近氢核的电子云密度降低,即屏蔽效应减少,所以共振峰向低磁场移动。例如:



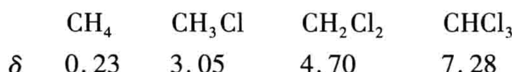
$—CCH_3$	δ 0.77 ~ 1.88
$—NCH_3$	δ 2.12 ~ 3.10
$—OCH_3$	δ 3.24 ~ 4.02

这是由于碳、氮、氧的电负性不同引起的,电负性越大的原子,所连接的甲基上氢周围的电子云密度越小,相应氢的共振峰就在较低磁场出现。又如卤代甲烷氢质子的化学位移:



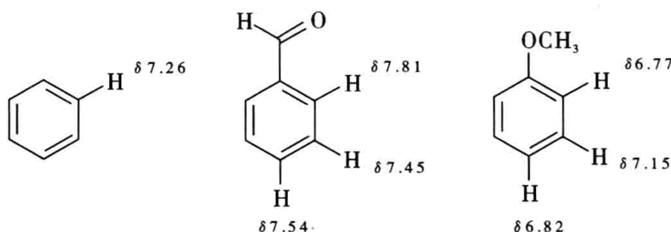
	CH_3I	CH_3Br	CH_3Cl	CH_3F
δ	2.16	2.68	3.05	4.26

同样可用各种卤素的电负性不同来解释。再如:



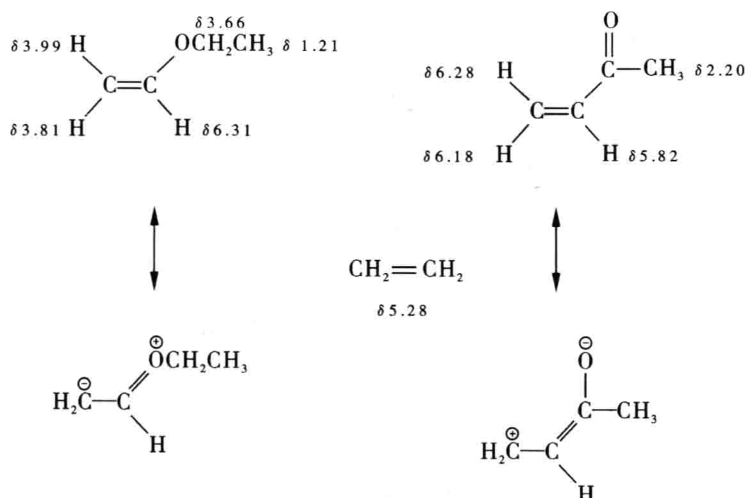
	CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$
δ	0.23	3.05	4.70	7.28

(2)共轭效应　共轭取代基可使与其共轭结构中的价电子分布发生改变,从而引起氢化学位移的变化。例如:

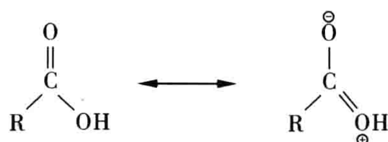


醛基(—CHO)与苯环间呈吸电子共轭效应,使苯环邻对位的电子云密度比间位更小,故邻对位质子的 δ 值大于间位质子的 δ 值,而且由于醛基的吸电子效应使苯环上总的电子云密度减少,所以间位质子 δ 值仍大于未取代苯上质子的 δ 值;甲氧基($—OCH_3$)为供电子基,与苯环共轭后,使苯环邻对位的电子云密度大于间位,故邻对位质子的 δ 值小于间位质子的 δ 值,又由于甲氧基供电子效应使苯环上总的电子云密度增加了,所以间位质子 δ 值仍小于未取代苯上质子的 δ 值。

不同取代基对烯氢化学位移的影响,也可以用共轭效应得以解释:



羧酸质子有很小的屏蔽效应，δ 值在 10 ~ 12 之间。这也是由于共轭效应的影响，并且还要受氢键及各向异性作用。



3.3.3.2 各向异性效应

实验测得乙炔（$HC\equiv CH$）质子的 $\delta=2.88$，乙烷（CH_3CH_3）质子的 $\delta=0.96$，乙烯（$H_2C=CH_2$）质子的 $\delta=5.28$。碳键的电负性：$sp>sp^2>sp^3$。若单纯从诱导效应来看，则它们的 δ 值应按 $\delta_{乙烷}<\delta_{乙烯}<\delta_{乙炔}$ 的顺序递增，但与上述实测数据不一致。此外，醛基质子和芳香环质子的共振峰在很低的磁场出现，用诱导效应亦无法解释。

炔质子、芳质子及醛质子等的异常化学位移，是由这些基团的各向异性效应所引起的。所谓各向异性效应就是由化学键电子云环流产生的各向异性小磁场，可通过空间影响质子的化学位移。

在外磁场的影响下，某些分子的化学键电子环流是各向异性的（不对称的），因此产生的对抗外磁场的感应磁场亦是各向异性的。这种各向异性效应可以引起邻近质子区域外加磁场的增强或减弱。增强外磁场的各向异性效应，将引起质子在较低磁场产生共振峰（去屏蔽效应）。减弱外磁场的各向异性效应，将引起质子在较高磁场产生共振峰（屏蔽效应）。含有 π 键的分子（如芳香族化合物、烯烃和含羰基的化合物），其各向异性效应是影响化学位移的重要因素。

（1）炔键的各向异性效应　分子内炔键平行于外加磁场时（炔键垂直于外磁场时，π 键电子环流受到很大限制），π 键电子在轴对称的轨道内环流，电子环流产生的感应磁场在键轴方向附近产生反磁性磁场。虽然 sp 碳键的诱导效应减少了炔质子附近的电子云密度，但由于各向异性效应，炔质子仍受到很高的屏蔽效应。因而，炔质子的 δ 值较小，$\delta=2\sim3$。而炔键 π 电子环流在键轴周围却产生顺磁性磁场，故这些区域的质子将受到

去屏蔽效应,如图3.12所示。

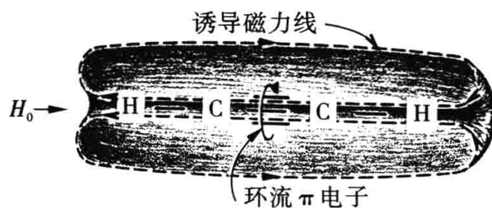


图 3.12　炔键的各向异性效应

(2)双键的各向异性效应　双键对其邻近的质子也会产生各向异性效应。例如醛基质子的信号在很低的磁场(δ 9 ~ 10)出现,就是由于羰基的各向异性效应引起的。在外磁场中,当羰基形成的平面与外磁场垂直时(羰基形成的平面与外磁场平行时,π 键电子的环流受到限制),π 键电子的环流在醛质子附近产生顺磁性磁场,醛基质子受到去屏蔽效应,所以信号出现在低磁场区(见图 3.13)。

从图 3.13 可见,双键所在平面上下方的质子,会受到屏蔽效应的影响。因此,这些区域质子信号的化学位移将减小。烯质子与上述的醛基质子一样,也受到顺磁性磁场的影响,因此,也在较低的磁场发生共振。

(3)苯环的各向异性效应　在外磁场中,苯环的 π 键电子环流与苯环平行,所以,电子环流所引起的磁场与苯环垂直。苯环的外周区域为顺磁性去屏蔽区,而苯环的上方或下方区域为反磁性屏蔽区。如图 3.14 所示。

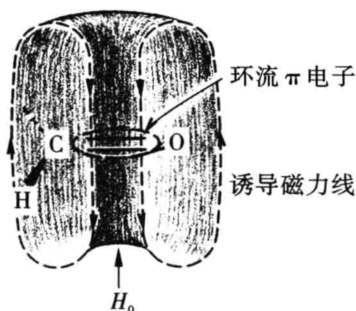


图 3.13　双键的各向异性效应

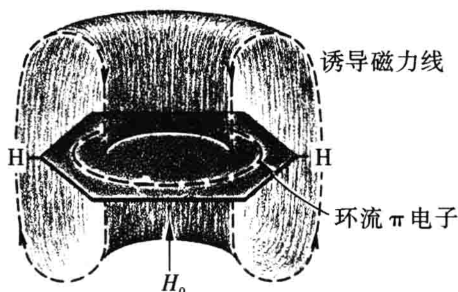
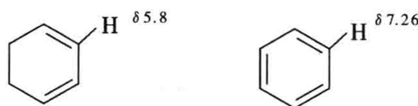


图 3.14　苯环的各向异性效应

芳环 π 电子是离域电子,所以,由芳环 π 电子环流所产生的各向异性效应要比烯双键及共轭双键的各向异性效应强烈。因而,芳环去屏蔽区质子的 δ 值(苯环 δ = 7.26)大于烯质子的 δ 值。例如:



(4)单键的各向异性效应　C—C 单键的 σ 电子也能产生各向异性效应(图 3.15),但是与 π 电子环流所产生的各向异性效应相比要弱得多。

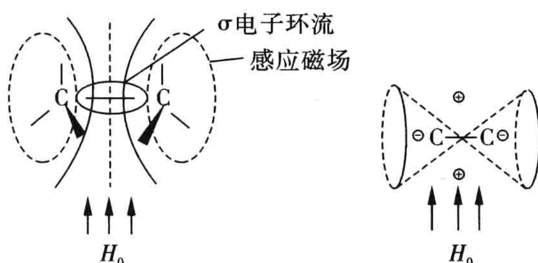


图 3.15　C—C 单键的各向异性效应

C—C 单键的键轴就是去屏蔽圆锥体的轴，因此当碳上的氢逐个被取代时，碳原子上剩下的氢受到越来越强的去屏蔽效应，共振峰向低场位移，δ 值越来越大。例如：

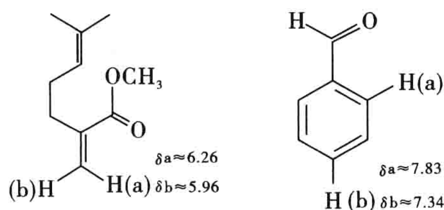


R_3CH　　　　R_2CH_2　　　　RCH_3

δ 1.40 ~ 1.65 > 1.20 ~ 1.48 > 0.85 ~ 0.95

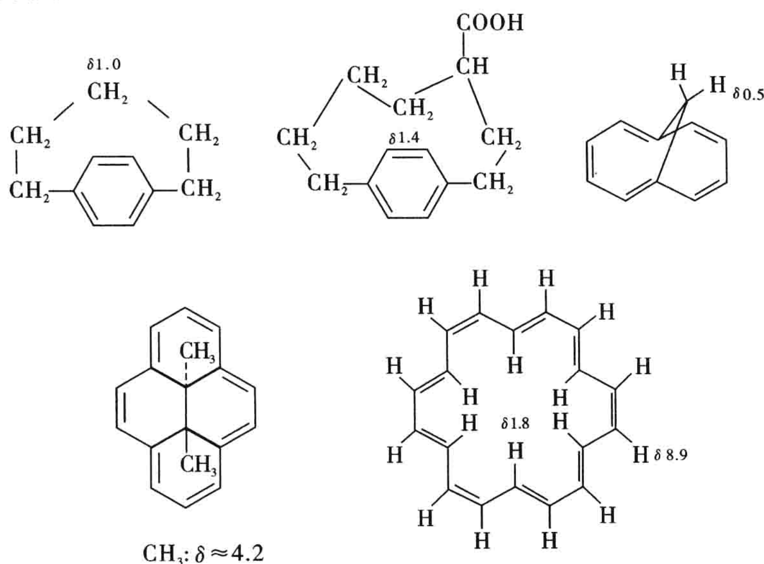
各向异性效应在各类化合物中是普遍存在的。

例 3.1　如下两个化合物中(a)、(b)质子的化学位移不同：



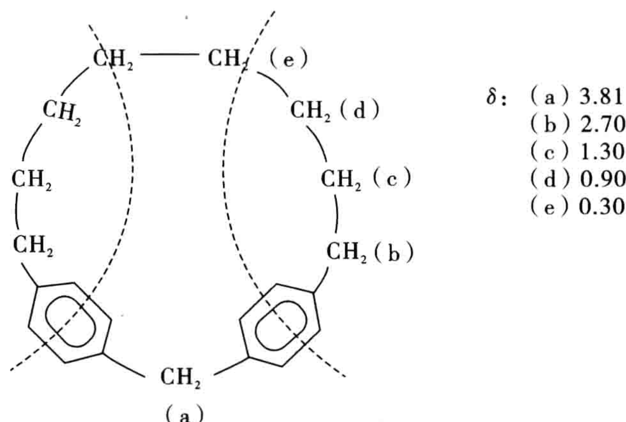
由于(a)质子比(b)质子更靠近 C ═O，并处在羰基的去屏蔽区，所以(a)质子比(b)质子有更大的 δ 值。

例 3.2　由于受芳环 π 电子环流引起的各向异性效应作用，在下列化合物中均有异常化学位移质子：



位于芳环外侧去屏蔽区的质子化学位移增大；而位于芳环内侧或上下方屏蔽区的质子化学位移减小。

例 3.3　如下化合物中各亚甲基质子 δ 值表现出的明显的差异：



这是由于：

(a)上的质子受两个苯基的强极性和各向异性去屏蔽作用，δ 值最大。

(b) 上的质子受一个苯基的极性和各向异性去屏蔽作用，δ 值较大。

(c)、(d)和(e)质子位于苯环平面上方，可受到屏蔽效应的作用，δ 值依次减小。

例 3.4　环己烷上质子的化学位移在没有取代的情况下且常温测定时，由于构象的快速互变，每一个氢都在平伏键位置和直立键位置之间快速交换，因而，测得的[1]H-NMR 谱中为一个单峰(δ 1.37)。

当有取代基存在时，环己烷的构象固定(在天然有机化合物结构中常见固定构象的环己烷结构单元)，环上平伏氢和直立氢受环上 C—C 单键的各向异性影响并不完全相同，如图 3.16 所示。图中 C_1 上两个氢(e 键氢 H_e 和 a 键氢 H_a)受 C_1—C_6 和 C_1—C_2 两个单键的各向异性影响完全相同，但是，它们受 C_2—C_3 或 C_5—C_6 的影响却不同，平伏氢 H_e 处在去屏蔽区，而直立氢 H_a 处在屏蔽区。因此，在构象固定的环己烷碳上，平伏氢和直立氢的化学位移不同，一般情况下，$\delta_{H_e}>\delta_{H_a}$，两者之差约为 0.45。

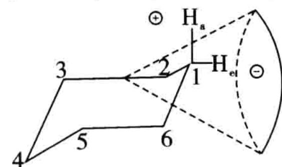
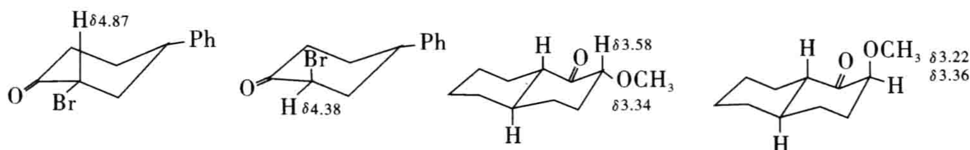


图 3.16　固定构象环己烷 H_e 和 H_a 所受屏蔽效应

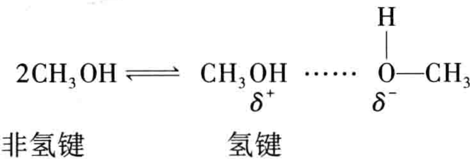
值得注意的是，α-卤代环己酮及其类似化合物有些例外，卤代碳上的质子：$\delta_{H_e}<\delta_{H_a}$。这是 H_a 处于 C ═O 的去屏蔽区域所致。



3.3.3.3 氢键效应

与没有形成氢键的质子相比，氢键质子所受的屏蔽较小，因而，在低磁场发生共振，δ值较大。处于快速动态平衡状态的氢键质子和非氢键质子，在核磁共振光谱中为单峰。形成氢键的程度愈大，氢键质子的化学位移愈大。醇、酚、胺、羧酸等类化合物中常有氢键效应。提高温度或将溶液稀释，使分子间氢键断裂或减弱，相应氢键质子信号向高场移动。

例如，甲醇有如下的平衡状态：



非氢键　　　　氢键

其他杂原子上的质子显示出类似的倾向，它们的化学位移在较宽的范围内变动，见表3.3。

表3.3　典型氢键质子的化学位移范围

化合物	特征基团	δ	备注
硫醇	R—SH	1.0～2.0	
芳硫醇	Ar—SH	3.0～4.0	
醇	R—OH	0.5～5.0	
胺	$R—NH_2$	0.5～5.0	稍宽峰
酰胺	$RCONH_2$	5.0～8.0	宽峰
酚	Ar—OH	4.0～9.0	
羟肟	═N—OH	10.0～12.0	宽峰
羧酸	R—COOH	10.0～13.0	
烯醇	RCOCH ═CH—OH	≥15.0	稍宽峰

若用惰性溶剂 CCl_4 稀释，平衡向非氢键方向移动，羟基质子共振信号向高场位移。故在高度稀释的溶液中，醇羟基质子的 δ 值为0.5 ～1.0，而在浓溶液中，其 δ 值为4～5。当测量温度升高时平衡向非氢键方向移动，引起共振信号向高磁场方向移动。羧酸常以稳定的二聚体形式存在，氢键强度受条件的影响不大。因而，羧酸质子的化学位移变化较小，一般均在 δ 10～13 范围出现。

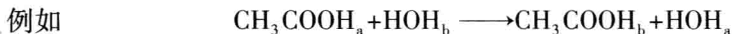
以六元环形式存在的分子内氢键比较稳定，氢键质子的 δ 值常大于10。例如，酚类和烯醇类化合物的分子内氢键质子的 δ 值分别在10～16 及15～19，且测量条件对分子内氢键强度的影响不明显。

氯仿中有苯时，氯仿质子的共振峰向高场移动。这是由于氯仿虽可与苯环的 π 电子形成氢键，但是由于在苯环上下方附近的质子还受到屏蔽，且氯仿质子所受的屏蔽效应大于氢键效应，所以，信号向高场移动。

3.3.3.4 质子快速交换反应

连接在杂原子(如 O、N、S)上的质子是活性的,这种活性质子常常发生分子间质子交换或溶剂质子交换反应。

例如



$$CH_3COOH_a + HOH_b \longrightarrow CH_3COOH_b + HOH_a$$

当质子的交换频率 $K_f \gg \pi\Delta\nu/\sqrt{2}$ 时,称为质子快速交换。$\Delta\nu$ 指没有交换时,两峰的间隔($\Delta\nu = |\nu_a - \nu_b|$)。在这种快速交换体系的共振光谱中,以 a 和 b 表示的两交换质子合并为一个单峰如图 3.17。

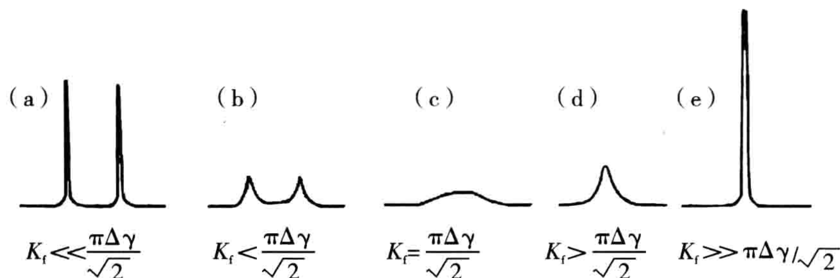


图 3.17 不同交换速率(K_f)对两环境质子交换体系谱图的影响($N_a = N_b$)

快速质子交换形成的单峰的化学位移 δ 值是没有交换时两种质子 δ 值的加权平均值。可按下式计算:

$$\delta = N_a\delta_a + N_b\delta_b$$

式中,δ_a、δ_b 分别为没有交换时质子 a 和 b 的化学位移,N_a、N_b 分别为交换过程中质子 a 和 b 的摩尔分数。

增加温度或有酸碱存在,均可加快交换反应速度。如醇中有微量酸,可加快交换反应。图 3.18 是醋酸、水及醋酸-水(1∶1)混合溶液的 ^{1}H-NMR 谱。显然,混合溶液中两种活泼质子间发生快速交换产生单峰,化学位移 δ 7.3 与预测值完全一致。

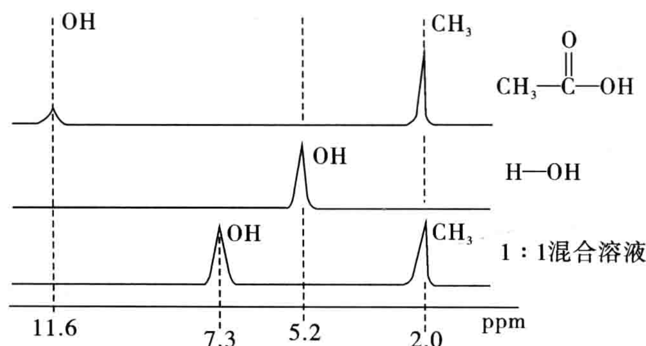


图 3.18 醋酸、水和醋酸-水(1∶1)混合溶液 ^{1}H-NMR 谱的比较

在核磁共振光谱测定时，经常遇到重氢交换的情况。当测定含有 OH、COOH、NH_2、SH 等基团的化合物，采用重水作溶剂时，这类活泼氢均可被重氢交换，活泼质子峰消失。

若采用有机溶剂，则该类氢出现的位置，随样品浓度、温度的不同而有所变动（氢键效应所致），位置不固定且往往与其他峰重叠，不易辨认。在这种情况下，一般可加入几滴重水，振摇后，再进行测试。此时，OH、NH_2、COOH 等基团上的质子被重氢交换，相应共振峰强度衰减或消失。由此可辨认出该类活泼质子峰的位置。重氢交换方法也是判断原样品分子中是否含有一个或多个活泼氢的有效手段。对于易溶于水的样品，按上面方法处理时，样品有时会跑入水层，致使样品峰变小或几乎完全消失，应予注意。羰基的 α-氢在加重水后用氢氧化钠催化，同样能被重氢交换，从而使羰基 α-氢峰强度减弱或消失，该法可用来检验羰基的存在。

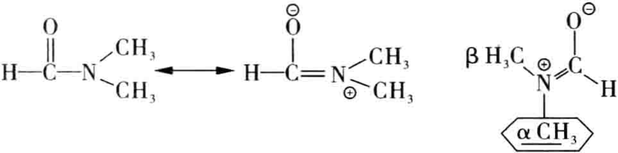
有时也用乙酰化方法除去羟基峰的干扰。伯醇乙酰化后，α-质子向低场位移约 δ 0.5；仲醇乙酰化后，α-质子向低场位移约 δ 1.1。故通过乙酰化前后 α-质子化学位移的变化，即可区分样品是伯醇、还是仲醇。这种现象称为“酰化位移”。羟基乙酰化后，在 δ 2.0 附近增加特征的乙酰基（CH_3CO—）单峰。叔醇虽然没有 α-质子，但是，可以从乙酰化后，乙酰基信号的增加确证羟基的存在。

3.3.3.5　**溶剂的影响**

高分辨核磁共振光谱都是在溶液条件下进行测定的，不同的溶剂与化合物的相互作用也不同。因此，同一化合物由于采用不同的溶剂，其化学位移可能不完全相同。这种由于溶剂不同而使化学位移发生改变的现象称为溶剂效应。例如氯仿质子的化学位移为 δ 7.27，但在二甲亚砜中测定时，却增加到 δ 8.2，这是形成瞬间氢键［$(CH_3)_2S{=}O\cdots HCCl_3$］所致。

由于溶剂效应的存在，在报道核磁共振光谱数据时，或与文献上已知化合物光谱进行比较时，都应注意所用的溶剂。

核磁共振光谱测定时，有时选择适当的溶剂能使原来重叠或非常接近的共振峰拉开，使谱图简化。如乙腈、N-烷基甲酰胺、醛、α，β-不饱和酮及一些芳香化合物，用苯做溶剂时，苯与样品分子可缔合成“瞬时配合物”。苯的各向异性效应，使不同质子受到不同的屏蔽效应，因而使共振信号拉开。例如，N，N-二甲基甲酰胺可与苯发生如下所示的缔合：

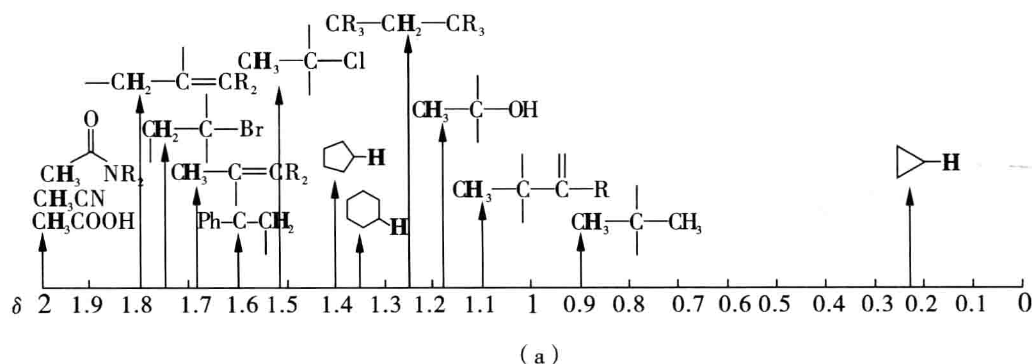


在苯溶液中，α-CH_3 上质子受苯环的屏蔽效应大于 β-CH_3 上质子。因此，α-CH_3 质子比 β-CH_3 质子更向高场位移，从而使 N 上两甲基化学位移拉得更开。

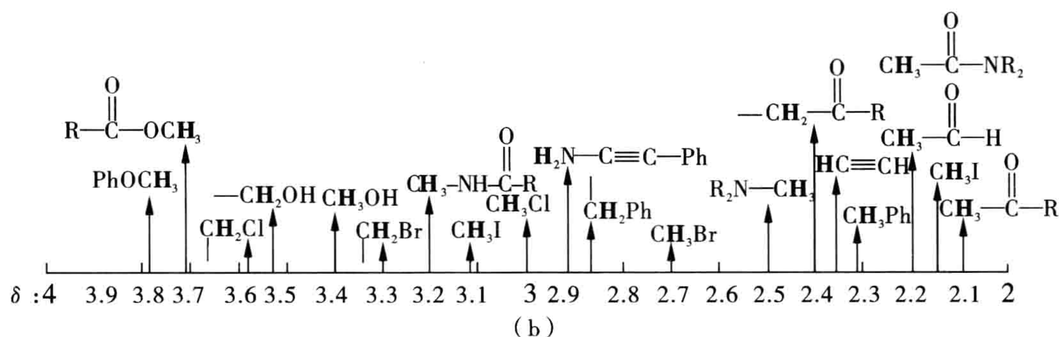
溶剂效应较好的溶剂有：苯、吡啶、丙酮、二甲亚砜、三氟醋酸等。

3.3.4 化学位移与分子结构

前面已讨论了质子的化学位移是由于电性效应、各向异性效应、氢键效应、质子快速交换反应等多种效应作用引起的，而这些效应又与质子相连的基团有关。与红外光谱中特征基团有一定的吸收峰位置相似，在^{1}H-NMR 谱中，各种基团上质子的化学位移也有一定的区域范围。因此，根据核磁共振光谱中共振峰的化学位移，可以推断出分子中的结构基团。各种含氢官能团的化学位移值如图 3.19(1)、(2)所示，该图可以了解各含氢官能团化学位移值的总体分布情况。对于常见官能团，需要知道较准确的 δ 值，下文将对常见含氢官能团作进一步的讨论。



(a)



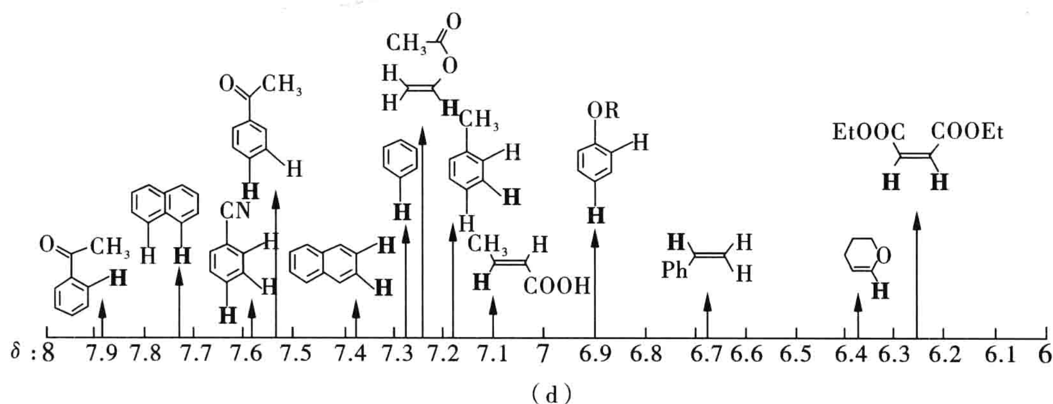
(b)

图 3.19(1) 各种含氢官能团的化学位移值范围

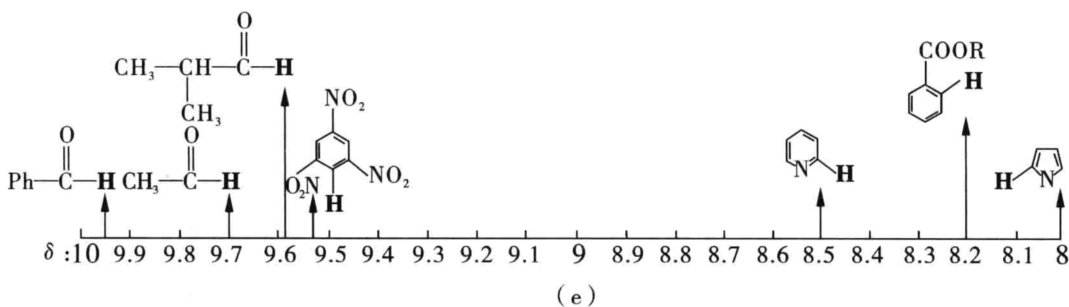
CH_2=C(R)H　CH_3CH=CHCOOH　H₂C=CHPh　cyclohexene　Ph-CH=CH₂　R-CH=CH₂　$CH_3COOCH=CH_2$　dihydropyran　$CH_3COOCH=CH_2$　CH_3NO_2　CH_3F　$CH_3-O-CO-Ph$　$Ph-CO-OCH_3$　$Ph-O-CH_3$

δ : 6　5.9　5.8　5.7　5.6　5.5　5.4　5.3　5.2　5.1　5　4.9　4.8　4.7　4.6　4.5　4.4　4.3　4.2　4.1　4

(c)



(d)



(e)

14.92 δ　CH_3—C(O)=CH—C(O)—CH_3 (O···H···O)

C_5H_{11}COOH　PhCH₂COOH　CH₂COOH　COOH/OMe　CH₃　H　OMe

δ : 12　11.9　11.8　11.7　11.6　11.5　11.4　11.3　11.2　11.1　11　10.9　10.8　10.7　10.6　10.5　10.4　10.3　10.2　10.1　10

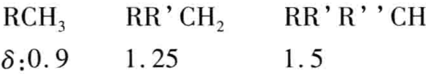
(f)



图 3.19(2)　各种含氢官能团的化学位移值范围

3.3.4.1 烷基质子

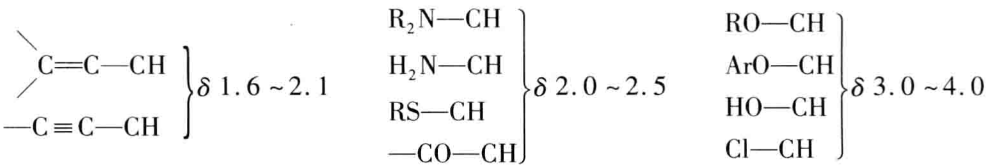
当质子和 sp^3 杂化碳原子相连，其 β 位亦是 sp^3 杂化碳原子时，烷基质子在 δ 0.9 ~ 1.5高场处有共振峰。



RCH_3　　RR'CH_2　　RR'R''CH

δ:0.9　　1.25　　1.5

烷基与杂原子(卤素、氧、氮、硫等)、sp^2(C=O、C=C)或 sp(C≡C)杂化的碳原子相连时，由于这些基团的电负性均大于烷基，去屏蔽效应使烷基质子的共振峰向低场位移，δ 值为 1.5 ~5.0。氧和卤素的去屏蔽效应大于氮、硫、羰基及双键，故与氧或卤素相连烷基质子的化学位移增大最显著。它们的化学位移范围如下：



各种基团取代烷基质子的化学位移见表 3.4，β 取代对烷基质子的化学位移也有一定的影响，所以对 CH_3—C—X 类型的分子，应将表中查得的化学位移值加上表中所示的校正值。

例如，乙基苯中烷基质子的化学位移，根据表 3.4 与表 3.5 得：

$\delta_{CH_3}=0.9+0.35=1.25$，实测值　1.19

$\delta_{CH_2}=2.70$，　　实测值　2.53

表 3.4　甲基、亚甲基、次甲基质子的化学位移 δ 值(TMS 内标，R=烷基，Ar=芳香基)

甲基质子	δ	亚甲基质子	δ	次甲基质子	δ
CH_3—C	0.9	—C—CH_2—C	1.3	C—CH—C	1.5
		(cyclic)	1.5	(bridgebead)	2.2
CH_3—C—C=C	1.1	—C—CH_2—C—C=C	1.7		
CH_3—C—O	1.4	—C—CH_2—C—O	1.9	—C—CH—C—O	2.0
CH_3—C=C	1.6	—C—CH_2—C=O	2.3		
CH_2—Ar	2.3	—C—CH_2—C=C	2.7	—CH—Ar	3.0
CH_3—CO—R	2.2	—C—CH_2—CO—R	2.4	—CH—CO—R	2.7
CH_3—CO—Ar	2.6				
CH_3—CO—O—R	2.0	—C—CH_2—CO—OR	2.2		

续表 3.4

甲基质子	δ	亚甲基质子	δ	次甲基质子	δ
CH_3—CO—O—Ar	2.4				
CH_3—CO—N—R	2.0				
CH_3—O—R	3.3	—C—CH_2—O—R	3.4	—C—CH—O—R	3.7
		—C—CH_2—O—H	3.6	—C—CH—O—H	3.9
CH_3—OAr	3.8	C—CH_2—OAr	4.3		
CH_3—O—CO—R	3.7	—C—CH_2—O—COR	4.1	—C—CH—O—COR	4.8
CH_3—N	2.3	—C—CH_2—N	2.5	—C—CH—N	2.8
CH_3—N^+	3.3				
CH_3—S	2.1	—C—CH_2—S	2.4		
CH_3—C—NO_2	1.6	—C—CH_2—NO_2	4.4	—C—CH—NO_2	4.7
		—C—CH_2—C—NO_2	2.1		
CH_3—C=C-CO	2.0	—C—CH_2—C=C—CO	2.4		
—C=C(CH_3)—CO	1.8	—C=C(CH_2)—CO	2.4		
CH_3—CN	2.0	c1ccc2OCOc2c1 (CH_2)	5.9	(环丙基)CH—	0.7
CH_3—CHO	2.2	(环丙基)CH_2	0.3		
CH_3—I	2.2	(环氧乙烷)CH_2	2.6		
CH_3—Br	2.7			(环氧乙烷)CH—	3.1
CH_3—NO_2	4.3				

表 3.5　β-取代基对烷基质子化学位移的影响

取代基(X)	CH_3—C—X	CH_2—C—X	CH—C—X
—C—Y**	0.0～0.15	0.0～0.15	0.0～0.15
F		0.17	
Cl	0.62	0.32～0.58	0.02
Br	0.81	0.30～0.63	0.24
I	1.00	0.33～0.56	0.43
OH、OR	0.275	0.10	
COOR	0.3～0.4	0.30	
—CH—CH_2（环氧，O桥连）	0.40		
NH_2、NHR、NR_2	0.10	0.05	
SH　SR	0.45	0.31	
NO_2	0.67	0.82	
C═C	0.10	0.05	
C≡C	0.31	0.05	
—CHO、—COR	0.18	0.20～0.40	
—COOH、—COOR	0.25	0.20	
—C≡N	0.37	0.42	
—C_6H_6	0.35	0.35	

通常情况下,取代基对化学位移的影响具有加和性。因此,对多取代烷基的质子的化学位移 δ 值,还可以用 Shoolery 经验公式进行计算:

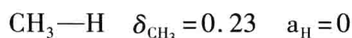
$$\delta=0.23+\sum a$$

式中,常数 0.23 为甲烷中质子的化学位移 δ 值, $\sum a$ 为取代基位移常数之和。Shoolery 采用甲烷被不同取代基取代,测出两者甲基质子化学位移 δ 值之差,得取代基位移常数,见表 3.6。

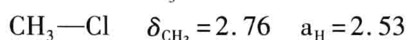
表 3.6 Shoolery 位移常数

取代基	a	取代基	a
—CH_3	0.47	Ar—C≡C—	1.65
—CF_3	1.14	—NR_2	1.57
—CF_2—	1.21	—$CONR_2$	1.59
—C═C—	1.32		
R—C≡C—	1.44	—SR	1.64
—COOR	1.55	R—C≡C—C≡C—	1.65
—CN	1.70	—OR	2.36
—COR	1.70	—NO_2	2.46
—I	1.82	—Cl	2.53
—Ar	1.85	—OH	2.56
—NHCOR	2.27	—N═C═S	2.86
—SCN	2.30	OOOR	3.13
—Br	2.33	—OAr	3.23

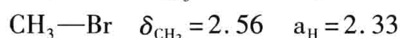
例如



$$CH_3—H \quad \delta_{CH_3}=0.23 \quad a_H=0$$

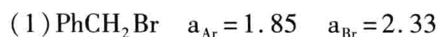


$$CH_3—Cl \quad \delta_{CH_3}=2.76 \quad a_H=2.53$$



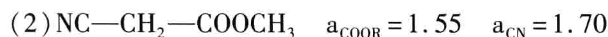
$$CH_3—Br \quad \delta_{CH_3}=2.56 \quad a_H=2.33$$

按 Shoolery 经验公式计算，可预测多取代烷基质子的化学位移。举例说明如下：



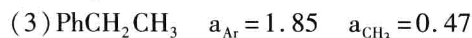
(1) $PhCH_2Br \quad a_{Ar}=1.85 \quad a_{Br}=2.33$

$\delta_{CH_2}=0.23+1.85+2.33=4.41$（实测 4.43）



(2) $NC—CH_2—COOCH_3 \quad a_{COOR}=1.55 \quad a_{CN}=1.70$

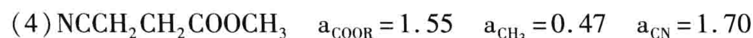
$\delta_{CH_2}=0.23+1.55+1.70=3.48$（实测 3.48）



(3) $PhCH_2CH_3 \quad a_{Ar}=1.85 \quad a_{CH_3}=0.47$

$\delta_{CH_2}=0.23+1.85+0.47=2.55$（实测 2.53）

β　　α



(4) $NCCH_2CH_2COOCH_3 \quad a_{COOR}=1.55 \quad a_{CH_3}=0.47 \quad a_{CN}=1.70$

$\delta_{\alpha CH_2}=0.23+1.55+0.47=2.25$（实测 2.48）

$\delta_{\beta CH_2}=0.23+1.70+0.47=2.40$（实测 2.48）

用 shoolery 公式推定 CH_2 质子的化学位移一般误差不大，多数在 δ 0.1 ~ 0.3 范围之内。但是，某些情况下也有较大的误差，其主要原因是 CH_2 质子的化学位移不仅与其直

接相连基团有关，而且还受其 β 取代基的影响。因此，CH_2质子的化学位移有一定的变化范围。用 Shoolery 公式对于次甲基(三取代)质子化学位移的预测不够理想。

环状化合物中亚甲基质子的化学位移与环的大小有关。正构环烷中亚甲基质子的化学位移为：

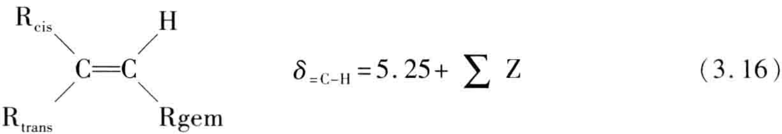
	环丙烷	环丁烷	环戊烷	环己烷	环庚烷
δ_{CH_2}	0.22	1.96	1.51	1.44	1.53

环丙烷亚甲基化学位移异常的小，是因为环丙烷是一个平面张力结构，质子处在环平面上环电流所产生的屏蔽区所致。

3.3.4.2 烯质子

烯烃是一类重要化合物，利用红外、紫外光谱来确定双键的取代及构型十分困难。而^{1}H-NMR 谱在这方面的应用却十分有效。烯质子的 δ 值在 4.5 ~ 8.0 之间，其中非共轭烯质子 δ 值在 4.5 ~ 5.7 之间，共轭体系的烯质子有较大的 δ 值。表 3.7 列出了各类烯质子的化学位移 δ 值。

烯质子的化学位移可通过简单的计算加以预测。公式如下：



$$\delta_{=C-H} = 5.25 + \sum Z \qquad (3.16)$$

式中，常数 5.25 为乙烯质子的化学位移，Z 为取代基位移常数，用于校正取代基对烯质子的位移影响。各种取代基对烯质子的位移常数见表 3.8。

表 3.7 烯烃类质子的化学位移(δ 值)

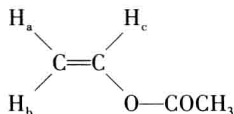
结构类型	不共轭体系	共轭体系
末端双键	4.5 ~ 5.1	4.9
一般开链双键	5.05 ~ 5.55	5.8 ~ 6.4
环内双键	5.30 ~ 5.90	5.4 ~ 5.9
末端双键 (R—CH=C=CH_2)	4.4	
一般叠烯 (R—CH=C=CH—R)	4.8	

表 3.8 取代基对乙烯质子的位移常数

取代基	Z_{gem}	Z_{cis}	Z_{trans}
—H	0	0	0
—R	0.44	-0.26	-0.29
—R(环)	0.71	-0.33	-0.30
—CH_2S	0.53	-0.15	0.15
—CH_2O、CH_2I	0.67	-0.02	-0.07
—$CH_2Cl(Br)$	0.72	0.12	0.07
—CH_2N	0.66	-0.05	-0.23
—C≡C—	0.50	0.35	0.10
—C≡N	0.23	0.78	0.58
—C═C—	0.98	-0.04	-0.21
—C═C(共轭)	1.26	0.08	-0.01
—CO—	1.10	1.13	0.81
—CO—(共轭)	1.06	1.01	0.95
—COOH	1.00	1.35	0.74
—COOH(共轭)	0.69	0.97	0.39
—COOR	0.84	1.15	0.56
—COOR(共轭)	0.68	1.02	0.33
—CHO	1.03	0.97	0.35
—C(／＼)	1.37	0.06	0.35
—COCl	1.10	1.41	0.99
—OR	1.18	-1.06	-1.08
—OR(共轭)	1.14	-0.65	-1.05
—OCOR	2.09	-0.40	-0.67
—Ar	1.35	0.37	-0.10
—Br	1.04	0.40	0.55
—Cl	1.00	0.19	0.03
—F	1.03	-0.89	-1.19
—N(│)—R	0.69	-1.09	-1.31
—N(│)R(共轭)	2.30	-0.73	-0.81
—SH	1.00	-0.24	-0.04
—SO_2—	1.58	1.15	0.95

举例说明如下：

（1）



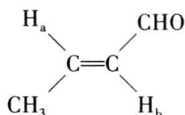
$\delta_a=5.25+Z_{trans}(—OCOR)=5.25+(-0.67)=4.58$（实测 4.55）

$\delta_b=5.25+Z_{cis}(—OCOR)=5.25+(-0.40)=4.85$（实测 4.85）

$\delta_c=5.25+Z_{gem}(—OCOR)=5.25+(2.09)=7.34$（实测 7.25）

可见，虽然 H_a 和 H_b 与同一碳原子相连，但由于双键的关系，它们的化学位移 δ 值不同。

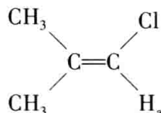
（2）



$\delta_a=5.25+Z_{gem}(—CH_3)+Z_{cis}(—CHO)=5.25+0.44+0.97=6.66$（实测 6.87）

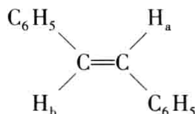
$\delta_b=5.25+Z_{cis}(—CH_3)+Z_{gem}(—CHO)=5.25-0.26+1.03=6.02$（实测 6.13）

（3）



$\delta_a=5.25+Z_{gem}(—Cl)+Z_{cis}(—CH_3)+Z_{trans}(—CH_3)=5.25+1.00-0.26-0.29=5.70$（实测 5.77）

（4）



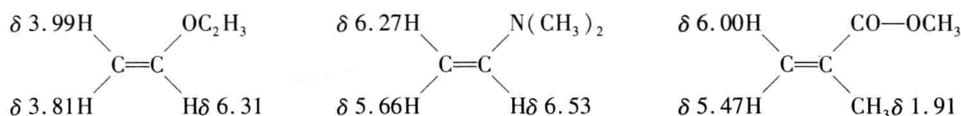
$\delta_b=5.25+Z_{gem}(—C_6H_5)+Z_{cis}(—C_6H_5)=5.25+1.35+0.37=6.97$（实测 6.99）

用上式预测，一般误差不大，多在 δ 0.3 之内。但在烯烃衍生物中，如果存在共轭的延伸、竞争的拉电子效应、立体位阻、环张力或远程屏蔽效应时，会造成烯质子的异常化学位移，此时计算预测将产生较大的偏差。

在单取代烯烃（$CH_2=CHX$）中，具有给电子共轭效应（+C 效应）的电负性取代基（如—OR，—NR_2 等）可使同碳质子的化学位移远远大于邻碳质子的化学位移（$\delta_{gem}>\delta_{cis}$ 或

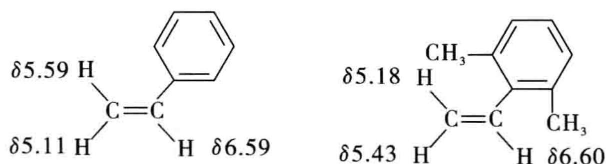
δ_{trans})，而对于一些具有吸电子共轭效应（-C 效应）的电负性取代基（如—NO_2、—C≡N 等）则影响相反（$\delta_{gem}<\delta_{cis}$或$\delta_{trans}$）。在这两类不同取代基取代的情况下，比较两末端烯质子的δ值，均为与取代基成顺式的δ值大于反式的δ值（$\delta_{cis}>\delta_{trans}$）。尤其是取代基为羰基及其衍生物时，由于羰基的各向异性效应，使与羰基成顺式的烯质子的δ值要比相应反式烯质子的δ值大0.3～0.9。

例如：



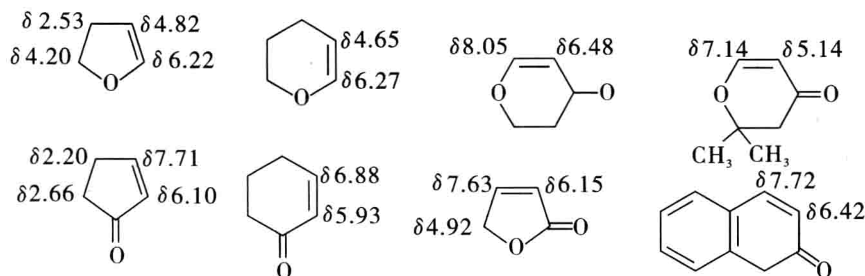
取代基是苯环，且与双键同平面时，苯的各向异性效应使得和苯环顺式的烯质子的δ值比相应反式烯质子的δ值大。如果存在一定的位阻影响，使得苯环和双键平面交叉时，则会产生相反的效应，顺式烯质子的δ值反而小。在苯环上有邻位取代基，以及在取代苯环的同碳或邻碳的顺式位置有大的取代基时，都会产生这种效应。

例如：



环状双键化合物也有同样的共轭效应。

例如：



3.3.4.3 炔质子

三键的各向异性效应致使炔质子的化学位移介于烷质子和烯质子化学位移之间（乙炔质子δ2.88）。炔质子的化学位移见表3.9。

表 3.9 炔质子的化学位移

结构类型*	δ 值
R—C≡CH	1.73～1.88
Ar—C ═CH	2.71～3.37
—C ═C—C ═CH	2.60～3.10
X—C(═O)—C≡CH	2.13～2.27
R_2C(OH)—C≡CH	2.20～2.27
RO—C≡CH	～1.3
—C≡C—C≡CH	1.75～2.27
X—CH_2—C≡CH	2.0～2.40

3.3.4.4 芳香质子

苯环的各向异性效应使芳环质子的共振峰比烯质子共振峰出现在更低的磁场处（δ 6.5～8.0）。苯环未被取代时，环上六个氢所处的化学环境相同，在 δ 7.26 处呈现单峰。取代苯上各位质子的化学位移受取代基的影响不同，存在差异。取代苯质子的化学位移亦可通过简单的计算预测。公式如下：

$$\delta = 7.26 + \sum Z \tag{3.17}$$

式中，常数 7.26 为未取代苯质子的 δ 值；Z 为取代基对苯环质子的位移常数，见表 3.10。

表 3.10　取代基对芳环质子化学位移的影响

	取代基	Z_o	Z_m	Z_p
氢	—H	0	0	0
碳取代基	$—CH_3$	-0.20	-0.12	-0.22
	$—CH_2CH_3$	-0.14	-0.06	-0.17
	$—CH(CH_3)_2$	-0.15	-0.08	-0.18
	$—C(CH_3)_3$	-0.02	-0.08	-0.21
	$—CH_2Cl$	0.0	0.0	0.0
	$—CF_3$	0.32	0.14	0.20
	$—CCl_3$	0.64	0.13	0.10
	$—CH_2OH$	-0.07	-0.07	-0.07
	$—CH=CH_2$	0.06	-0.08	-0.10
	—CH=CH—Ph	0.15	-0.01	-0.16
	—C≡CH	0.15	-0.02	-0.01
	—C≡C—Ph	0.19	0.02	0
	—Ph	0.37	0.20	0.10
卤素	—F	-0.26	0	-0.20
	—Cl	0.03	-0.02	-0.09
	—Br	0.18	-0.08	-0.04
	—I	0.39	-0.21	0
含氮取代基	$—NH_2$	-0.75	-0.25	-0.65
	$—NHCH_3$	-0.80	-0.22	-0.68
	$—N(CH_3)_2$	-0.66	-0.18	-0.67
	$—N^+(CH_3)_3I$	0.69	0.36	0.31
	$—NHCOCH_3$	0.12	-0.07	-0.28
	$—N(CH_3)COCH_3$	-0.16	0.05	-0.02
	$—NHNH_2$	-0.60	-0.08	-0.55
	—N=N—Ph	0.67	0.20	0.20
	—NO	0.58	0.31	0.37
	$—NO_2$	0.95	0.26	0.38

续表 3.10

取代基		Z_o	Z_m	Z_p
含硫取代基	—SH	-0.08	-0.16	-0.22
	—SCH_3	-0.08	-0.10	-0.24
	—S—Ph	0.06	-0.03	-0.15
	—SO_3CH_3	0.60	0.25	0.33
	—SO_2Cl	0.76	0.35	0.45
含氧取代基	—OH	-0.56	-0.12	-0.45
	—OCH_3	-0.48	-0.09	-0.44
	—OCH_2CH_3	-0.46	-0.10	-0.43
	—OC_6H_5	-0.29	-0.05	-0.23
	—$OCOCH_3$	-0.25	0.03	-0.13
	—$OCOC_6H_5$	-0.09	0.09	-0.08
	—OSO_2CH_3	-0.05	0.07	0.01

3.4 自旋偶合

3.4.1 自旋-自旋偶合的基本概念

化学位移可以体现有机化合物分子中不同化学环境的磁核。结构中所有处于不同化学环境的氢,由于其周围的电子云密度不同,在磁场中所受的屏蔽也不同,因此,应在不同化学位移处出峰。在实际测定图谱过程中,磁核的吸收峰会出现裂分,如下图 3.20 中乙醇在 300 MHz 下干燥 $CDCl_3$ 中的谱图,α 位、β 位的亚甲基及甲基发生了裂分。

图谱上的每条谱线都对应于一种确切的能量,谱线裂分的实质是共振能量裂分。这里观察到的裂分是磁核间存在自旋偶合造成的,称偶合裂分。自旋偶合或偶合裂分是 NMR 测量中最常见的现象之一。偶合裂分确定了吸收峰的形状,例如确定某一吸收峰裂分为几重峰,各裂分峰的强度比例,各裂分峰间的距离,等等。这些都是分子结构信息的重要来源。

质子和邻近的核发生偶合,使氢谱的信号裂分。根据信号裂分的数目和裂分峰之间的距离(偶合常数),可以得到很有用的信息。在图谱解析中,常常都是通过裂分模式来判断分子中是否存在某些结构单元。例如在一些简单图谱中,若某质子裂分为三重峰,说明该质子与亚甲基质子相邻,若裂分为四重峰,说明该质子与甲基相邻,等等。

有机化合物分子中,具有邻近氢核结构时,在高分辨核磁共振谱上,经常可以显示出吸收峰的精细结构。例如:N-甲基氨甲酸乙酯的 NMR 谱中(图 3.21)出现两组峰,约 δ 4.1为—CH_2 的吸收峰,被裂分为四重峰;约 δ 1.2 处为—CH_3的吸收峰,被裂分为三重

峰，孤立甲基的吸收峰出现在 δ 2.8，为单峰。

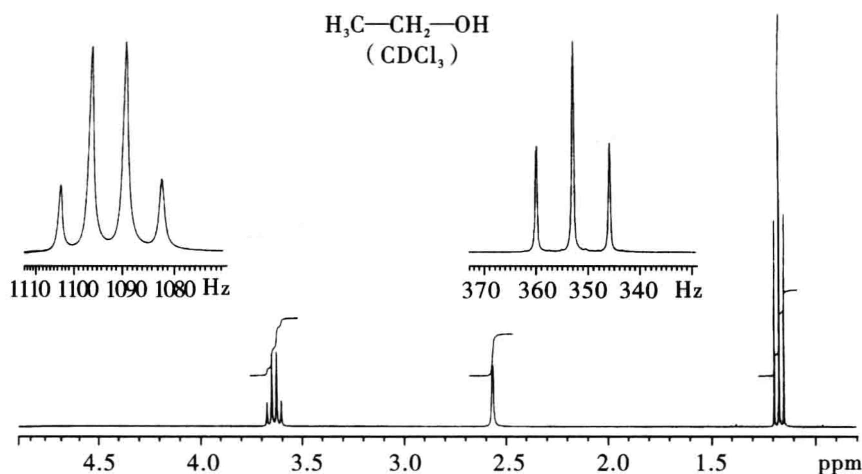


图 3.20 乙醇的^{1}H-HMR δ 3.62 处为亚甲基（四重峰），δ 2.56 处为羟基氢（单峰），δ 0.68 处为甲基吸收峰（三重峰）

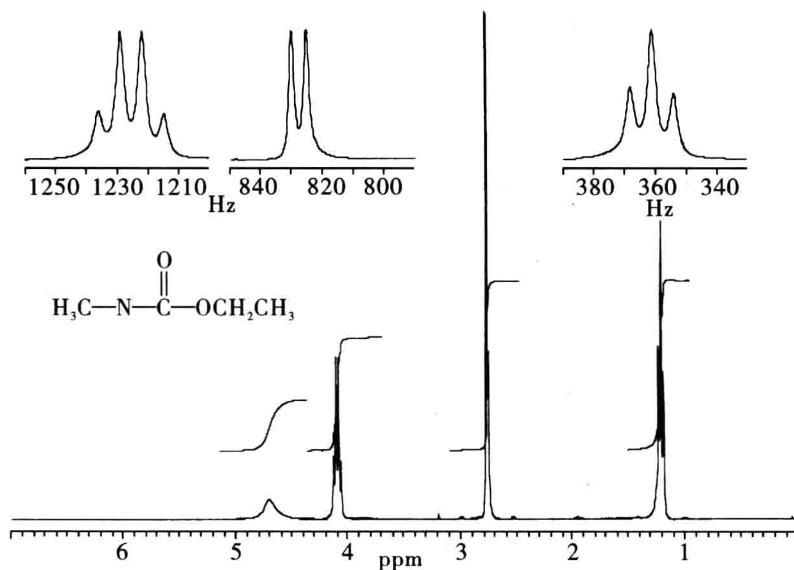


图 3.21 N-甲基氨甲酸乙酯的^{1}H-NMR 谱

这些四重或三重的裂分峰都是由于相邻氢核自旋的互相干扰引起的。这种相邻氢核之间自旋的相互干扰作用称为自旋偶合。偶合的实质是磁核的磁矩通过价电子传递，以附加磁场的方式作用到另一磁核，使它的能级发生变化，其干扰程度的大小用偶合常数（J）表示。

由于自旋-自旋偶合而使核磁共振信号裂分为多重峰的现象称为信号多重性。不裂分的信号为单峰(s),其他多重峰表示为:双峰(d),三重峰(t),四重峰(q),五重峰(qui),六重峰(sxt),七重峰(sep),这种表示法意味着它们的间隔是相同的,即只有一个偶合常数。由两个或三个不同偶合常数产生的多重峰,则以两个或三个多重峰表示,如两个不同偶合常数引起的四重峰(应为 dd 峰),三个不同偶合常数引起的多重峰(应为 ddd 峰),见图 3.22。如果两个双峰的偶合常数均很类似,则中间峰重叠,而形成伪三重峰(t)。

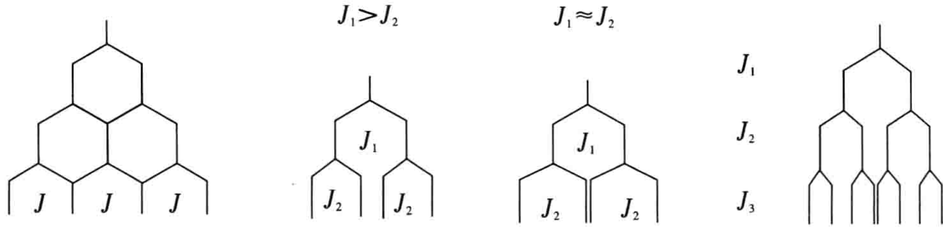


图 3.22 四重峰(q),两个双峰(dd),伪三重峰(t)和多重峰(ddd)的峰型

自旋偶合的效应反应在核磁共振谱上,表现为多重裂分峰,这种现象称为自旋裂分。偶合常数起源于磁核之间的相互干扰,因此其大小与外加磁场无关。

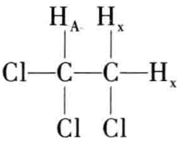
在核磁共振谱中,化学位移相同的核,称为化学等价核。当分子中的氢核不仅化学位移相等,而且和分子中其他氢核进行偶合时的偶合常数也相同时,这种氢核称为磁性等同氢核,或称全同氢核。如 $Cl_2CH—CH_3$ 中的 CH_3 基其三个 H 即属于全同氢核。全同氢核之间不引起峰的分裂。

如果一个氢与 n 个全同氢相邻时,将显示 $n+1$ 重峰,如相邻的氢不等价为 n,n' …,则此核将显示$(n+1)$,$(n'+1)$…重峰(实际谱图可能出现谱峰部分重叠,小于计算值),这就是著名的 $n+1$ 规律。适用于分析化学位移相差较大的邻核间的裂分。各复峰的强度比,符合二项式$(a+b)^n$展开后各项的系数,见图 3.23。这种分析谱图的方法称为一级分析。

n	峰	相对强度
n=0	单峰	1
1	双峰	1 : 1
2	三重峰	1 : 2 : 1
3	四重峰	1 : 3 : 3 : 1
4	五得峰	1 : 4 : 6 : 4 : 1
5	六重峰	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1
6	七重峰	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1

图 3.23 一级谱图中多重峰的相对强度(Pascal 三角)

还有一种利用偶合图来分析图谱的方法,现用 1,1,2-三氯乙烷为例予以说明。已知其结构为:



三氯乙烷分子中有两种不等价质子，即 A 质子和 X 质子，它们相互作用的偶合常数为 J_{AX}，X 质子被 A 质子裂分为两重峰，见图 3.24：

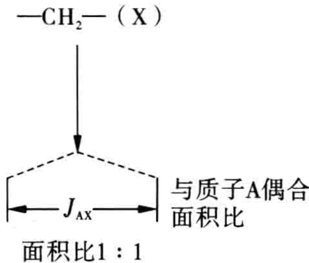


图 3.24　1,1,2-三氯乙烷分子中 A、X 质子的相互偶合

A 质子被每个全同的 X 质子裂分，可用两种方法，见图示 3.25。

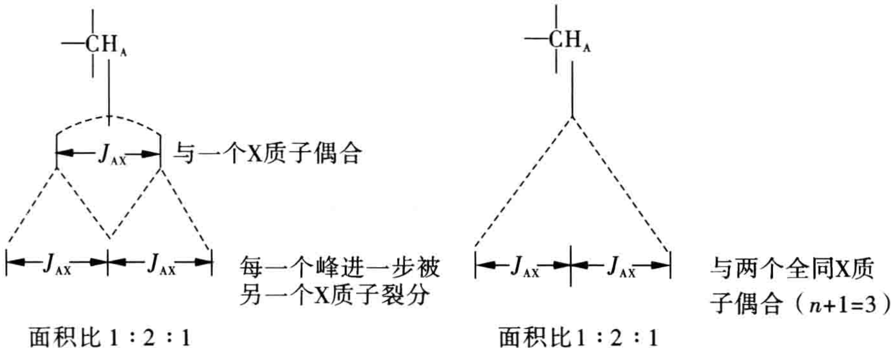
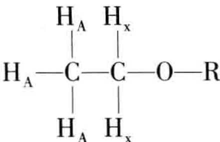


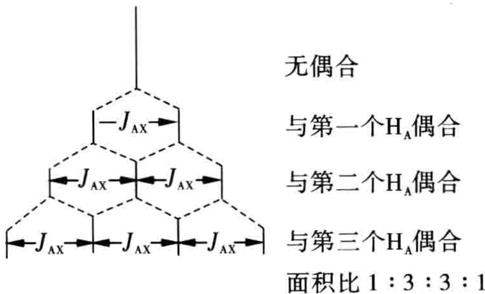
图 3.25　1,1,2-三氯乙烷分子 A、X 质子裂分示意图

现以两个例子进一步加以说明：

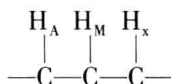
例 3.5　画出在下列体系中 H_X 的裂分模式，已知 $J_{AX}=7$ Hz。



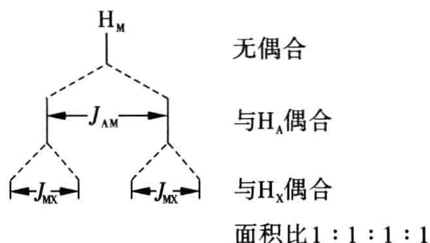
解



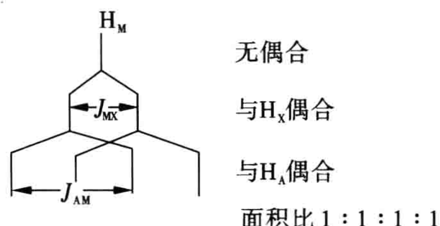
例 3.6　画出下列体系中 H_M 质子的裂分模式，已知 $J_{MX}=5$ Hz，$J_{AM}=5$ Hz



解



或者反过来画



根据以上讨论，将偶合常数的有关情况小结如下：

(1)偶合常数是邻核磁矩引起的效应，与外磁场无关，这一点与化学位移不同，因此偶合常数可用绝对值表示，一般用赫兹(Hz)作单位。

(2)磁全同的核间观察不到裂分现象。在有偶合作用的一对核间，偶合常数相等可以判断质子间的连接关系。

(3)氢核之间自旋偶合产生的相互干扰作用，是通过成键电子传递的。在饱和烃化合物中，自旋偶合效应一般只能传递三个单键(H—C—C—H)，相隔四个(或四个以上)单键的氢偶合常数基本上等于零，仅有个别的例外。相隔四个(或四个以上)单键的氢，若$J\neq0$，则称之为远程偶合。具有共轭系统的化合物，自旋偶合效应将沿共轭键而传递。

3.4.2 偶合常数 J

偶合常数反映有机结构的信息，其绝对值的大小易从核磁谱图中找出，它们的相对符号则只有在一些特定情况下才能确定。

3.4.2.1 ^1J 与 ^2J

氢核的^1J只有在氢核和有磁矩的异核直接相连时才表现出来。最重要的^1J为$^1J_{13C-1H}$。

氢核的^2J最常见的为同碳二氢的偶合常数。这样的偶合也称为同碳偶合(geminal coupling)，此时偶合常数可标记为$J_{同}$或J_{gem}。

自旋偶合是始终存在的，但由它引起的峰的分裂则只有当相互偶合的核的化学位移值不等时才能表现出来。端烯的两个氢，由于双键对周围表示磁各向异性，一般情况下两个氢的δ值不等，能显示出^2J引起的峰的分裂。CH_3上面的三个氢因甲基的自由旋转，

化学位移值相同，因此看不到^2J引起的峰的分裂。对饱和碳的CH_2，则应区分它是在环上或是在链上。环上的CH_2因其不能自由旋转、两侧的化学键又是磁各向异性的，故屏蔽和去屏蔽作用不能相互抵消；当环不能快速翻转时，环上CH_2的两个氢化学位移值不等，因而^2J可以反映出来。链中的CH_2由于碳链可以自由旋转，经常两个氢的δ值相近，此时^2J在谱图中的就不易反映出来了。

3.4.2.2　^3J

在氢谱中，同碳二氢的δ值经常相等，因而常不产生峰的裂分；距离大于三个键的氢核之间的偶合常数又较小，所以^3J在氢谱中占有突出的位置。

最常见的$^3J_{H-C-C-H}$又标记为$J_{邻}$或J_{vic}；以示邻位偶合(vicinal coupling)的J。一般情况下邻碳二氢的δ值不相等，所以在谱图中能见到由^3J引起的峰的分裂。

影响邻位偶合常数^3J数值的因素有下列几点：

(1)二面角φ　^3J与二面角有关，表达这种关系的是有名的Karplus公式：

$$^3J=\begin{cases}^3J=J_0\cos^2\varphi+C & (\varphi=0°-90°)\\ ^3J=J_{180}\cos^2\varphi+C & (\varphi=90°-180°)\end{cases} \tag{3.18}$$

式中，J_0表示$\varphi=0°$时的J值；

J_{180}表示$\varphi=180°$时的J值；

C为一常数。

Karplus公式可用图3.26表示。

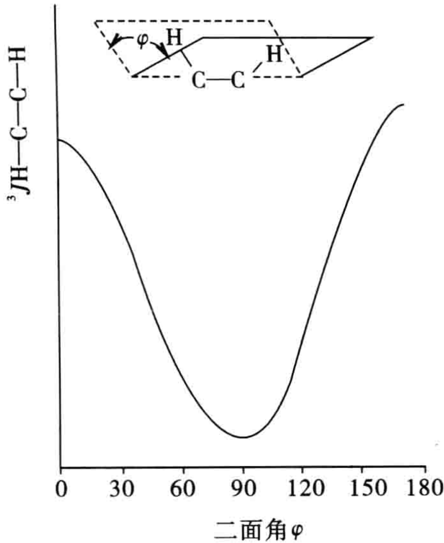


图3.26　$^3J_{H-C-C-H}$与二面角φ的关系

因$J_{180}>J_0$，有人将上式改写为：

$$^3J=A+B\cos\varphi+C\cos2\varphi \tag{3.19}$$

式中，A、B、C均为常数。有人取A=7，B=-1，C=5。由(3.18)或者(3.19)式可以解释下

列现象：

1）H—C ═C—H 的 $J_{反}>J_{顺}$

因顺式二氢对应的 $\varphi=0°$，而反式二氢对应的 $\varphi=180°$。

2）六元环中 $J_{aa}>J_{ae}\geqslant J_{ee}$

若六元环中邻碳二氢皆在直立键位置，其对应的 $\varphi_{aa}\approx180°$，故 $J_{aa}\approx J_{180}$。若二氢分别处在直立键及平伏键位置，其对应的二面角为 φ_{ee}；因 $\varphi_{ae}\approx\varphi_{ee}\approx60°$，故 $J_{ae}\approx J_{ee}$，且它们都小于 J_{aa}。

3）赤式和苏式的 ^3J 不等

图 3.27 表示了赤式和苏式的三种构象的 Newman 投影。

无论是赤式还是苏式，在图谱上反映出来的 ^3J 都是三种构象的 ^3J 的平均值。当 H_A 与 H_B 构成二面角 $\varphi=180°$（图 3.27 中赤式Ⅰ及苏式Ⅰ的构象）时，^3J 较大；而当 H_A 与 H_B 构成二面角 $\varphi=60°$ 时，^3J 较小。在苏式Ⅰ的构象中，两个大基团互相排斥，因此其存在几率小于 1/3；反之，赤式Ⅰ构象的存在几率则大于 1/3，因此，赤式平均的 ^3J 大于苏式；由于二者 ^3J 不等，通过 ^3J 的测定可以得到立体化学的信息。

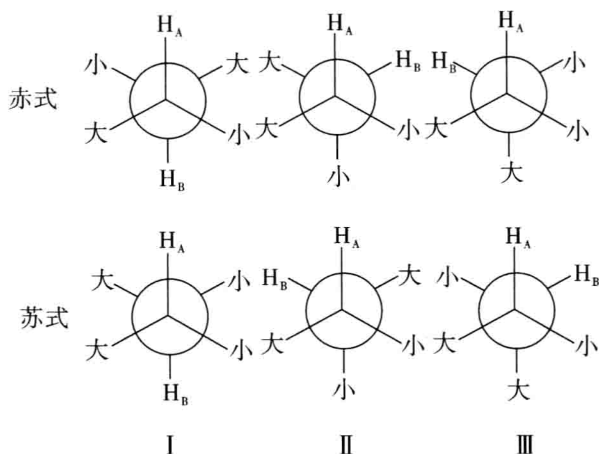


图 3.27　赤式与苏式异构体的各种构象的 Newman 投影

（2）取代基团的电负性　随着取代基电负性的增加，^3J 的数值下降，烯氢的 ^3J 数值下降较快。

（3）键长 R　有人研究了若干个不饱和烃，它们的相邻二氢相应的二面角为零，又无取代基效应，因此 ^3J 仅受键长的影响，^3J 随键长的减小而增大。

（4）键角　^3J 与键角的关系可从下列（图 3.28）所示数据反映出来：^3J 随键角的减小而增大。

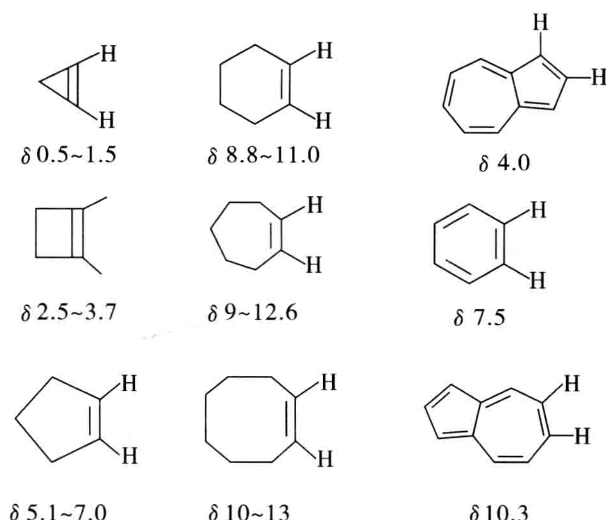


图 3.28　^3J 与键角关系数据

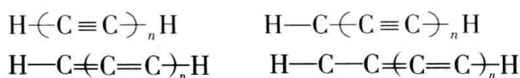
3.4.2.3　远程偶合的 J

跨越四根键及更远的偶合称为远程偶合。饱和体系的 J 值随偶合跨越的键数增加而下降很快，只有折线型╱╲╱╲及╱╲╱╲╱有小的 J 值，一般小于 2 Hz。

不饱和体系中由于 π 电子的存在，使偶合作用能够传递到较远的距离。下列情形具有长程偶合：

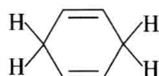
(1) H—C ═C—C—H（烯丙型体系，allylic）H—C—C ═C—C—H（高烯丙型体系，homoalyllic）。

(2) 共轭体系　含有累积不饱和键的体系如：



芳环上氢与侧链氢的偶合。

一般说来，不饱和体系长程偶合 J 值较饱和体系长程偶合 J 值为大。特殊情况下，如环己二烯的顺式高烯丙二氢的 ^5J 达 9.63 Hz，反式高烯丙二烯 ^5J 达 8.04 Hz。可能也存在着通过空间的偶合，表现在一些笼式化合物中。



当长程偶合 J 值小时（这是最经常遇见的情况），不易见到由它引起的峰的分裂，这时只能从峰的半高度的加宽来发现长程偶合的存在。

3.4.2.4　芳环与杂芳环

苯环氢 ^3J 和烯氢的 $J_{顺}$、$J_{反}$ 均不等，芳环氢 ^3J 数值为 6 ~ 9 Hz。

由于苯环是大共轭体系，因此存在 ^4J、^5J，$^4J = 1 \sim 3$ Hz，$^5J = 0 \sim 1$ Hz。

杂芳环中由于杂原子的存在，^3J 与所考虑的氢相对杂原子的位置有关，紧接杂原子的^3J 较小，远离杂原子的^3J 较大。

常见的各种官能团的 J 值如表 3.11 所示。

表 3.11　常见官能团的 J 值

	结构类型	J_{AB}数值(Hz)	J_{AB}典型值(Hz)
1	H_A、H_B 连于同一 C 上	0 ~ −22	−10 ~ −15
2	CH_ACH_B 自由旋转	6 ~ 8	7
3	CH_A—C—CH_B	0 ~ 1	0
4	环己烷 H_A、H_B ax—ax ax—eq eq—eq	7 ~ 13 2 ~ 5 2 ~ 5	8 ~ 11 2 ~ 3 2 ~ 3
5	环戊烷 H_A、H_B 顺式或反式	0 ~ 7	4 ~ 5
6	环丁烷 H_A、H_B 顺式或反式	5 ~ 10	8
7	环丙烷 H_A、H_B 顺式 反式	7 ~ 12 4 ~ 8	8 6
8	H_AC—CH_B（三元环含 X）X=N，O或S 顺式 反式	4 ~ 7 2 ~ 6	4 ~ 6 2 ~ 5
9	CH_AOH_B无交换反应	4 ~ 10	5
10	$>CH_ACH_B(=O)$	1 ~ 3	2 ~ 3
11	$=CH_ACH_B(=O)$	5 ~ 8	6
12	H_AC=CH_B（反式）	12 ~ 20	15 ~ 17

续表 3.11

	结构类型	J_{AB}数值(Hz)	J_{AB}典型值(Hz)
13	$>C{=}C<$ (H_A, H_B 同碳)	−2 ~ +3	0 ~ 2
14	H_A, H_B 顺式 $C{=}C$	6 ~ 15	10 ~ 11
15	CH_A, CH_B 顺式 $C{=}C$	0 ~ 3	1 ~ 2
16	$C{=}C$ (CH_A, H_B 同碳)	5 ~ 11	7
17	$C{=}C$ (CH_A, H_B 顺式)	−0.5 ~ −3.0	−1.5
18	$C{=}C$ (H_B, CH_A 反式)	−0.5 ~ −3.0	−2
19	$>C{=}CH_ACH_B{=}C<$	10 ~ 13	11
20	$CH_AC\equiv CH_B$	−2 ~ −3	
21	$CH_AC\equiv CCH_B$	2 ~ 3	
22	H_A—C=C—H_B (ring) 五元环	3 ~ 4	
	六元环	6 ~ 9	
	七元环	10 ~ 13	
23	苯环 H_A, H_B J(邻)	7 ~ 9	8
	J(间)	1 ~ 3	2
	J(对)	0 ~ 0.6	0.3

续表 3.11

	结构类型	J_{AB}数值(Hz)	J_{AB}典型值(Hz)
24	甲苯（CH_A，邻位 H_B）	0～1	0.5
25	吡啶 $J(2—3)$	5～6	5
	$J(3—4)$	7～9	8
	$J(2—4)$	1～2	1.5
	$J(3—5)$	1～2	1
	$J(2—5)$	0.7～0.9	0.8
	$J(2—6)$	0～1	约0
26	呋喃 $J(2—3)$	1.7～2.0	1.8
	$J(3—4)$	3.1～3.8	3.6
	$J(2—4)$	0.4～1.0	
	$J(2—5)$	1～2	1.5
27	噻吩 $J(2—3)$	4.7～5.5	5.0
	$J(3—4)$	3.3～4.1	3.7
	$J(2—4)$	1.0～1.5	1.3
	$J(2—5)$	2.8～3.5	3
28	吡咯 $J(1—2)$	2～3	
	$J(1—3)$	2～3	
	$J(2—3)$	2～3	
	$J(3—4)$	3～4	
	$J(2—4)$	1～2	
	$J(2—5)$	1.5～2.5	
29	嘧啶 $J(4—5)$	4～6	
	$J(2—5)$	1～2	
	$J(2—4)$	0～1	
	$J(4—6)$		
30	噻唑 $J(4—5)$	3～4	
	$J(2—5)$	1～2	
	$J(2—4)$	约0	

3.4.3 自旋偶合系统的分类

3.4.3.1 按照偶合核之间间隔的化学键数目来分类

在脂肪族化合物中,质子间的偶合有三种形式,即同碳偶合、邻碳偶合和远程偶合。相隔两根键(H—C—H)的质子间偶合称为"同碳偶合"或"偕偶"(geminal coupling),表示为$^2J_{HH}$或$^2J_{gem}$;相隔三根键(H—C—C—H 或 H—C =C—H)的质子间偶合称邻碳偶合(vicinal coupling),表示为$^3J_{HH}$或$^3J_{vic}$。J 左上角的数字表示相隔开的键数,右下角的 HH 表示质子与质子偶合。

相隔四根键以上的质子之间的偶合称远程偶合。远程偶合(long-range coupling)一般观测不到。体系中有 π-键插入后,可以观察到质子间相隔四根键(H—C =C—C—H,$^4J_{HH}$,"丙烯式偶合")及五根键的偶合(H—C—C =C—C—H,$^5J_{HH}$,"高丙烯式偶合")。共轭体系中,甚至有时可看到相隔九根键的质子间的微弱偶合。

在芳环体系中,质子间的偶合包括邻位偶合、对位偶合、间位偶合及苄式偶合。相隔三根键的质子间的偶合称邻位偶合,相隔四根键的质子间的偶合称间位偶合,相隔五根键的质子间的偶合称对位偶合,芳环质子与苄基质子之间的偶合称苄式偶合。

无论是理论分析还是实验观测都证明,偶合常数与分子的结构因素密切相关,其中碳原子的杂化状态,传递偶合的两个碳氢键所在平面的夹角(注意邻碳质子键构成的两面角),以及取代基的电负性等,都是最重要的影响因素。

现以异丙基苯的^{1}H-NMR 谱及其顺序裂分图加以说明,当相邻碳上有几个磁等价氢时符合 n+1 规则,见图 3.30、图 3.31。

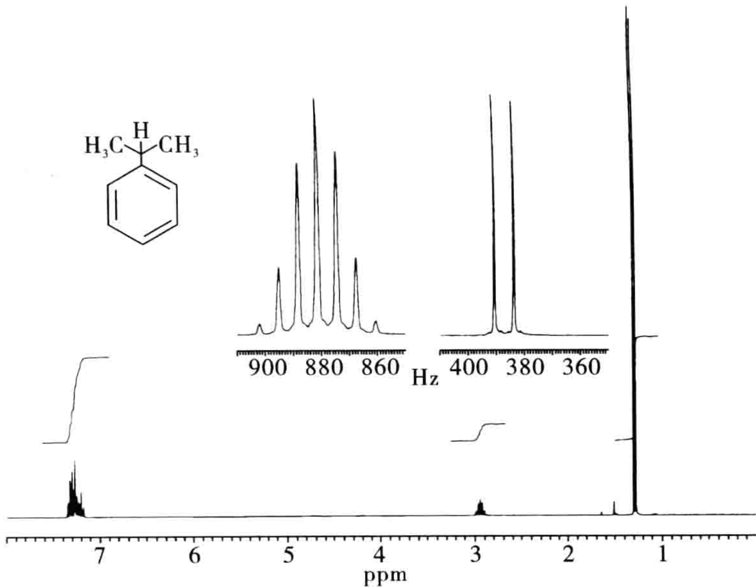
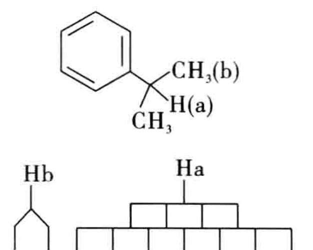


图 3.30 异丙基苯的^{1}H-NMR 谱

如前所述，用氘代丙酮和氘代二甲亚砜作溶剂时，溶剂杂质 CD_3COCHD_2 及 CD_3SOCHD_2 分别在^{1}H-NMR 谱中 δ 2.05 及 δ 2.50 处呈现五重峰。H 与两个 D 核偶合，不是三重峰而是五重峰，这是由于 D 的自旋量子数 $I=1$，按（$2nI+1$）规则，即应为五重峰。

当键合于同一碳原子上的两质子磁不等价时，（n+1）规则不再适用。换言之，如果存在引起自旋分裂的同碳质子偶合时，则这个简单规则将不适用。例如与手性碳原子相连的亚甲基上的质子，以及前手性碳上的亚甲基质子等。



注：Ha首先被裂分成四重峰，每一个峰进一步被裂分成四重峰，由于偶常数相等表现为七重峰。

图 3.31　异丙基苯的顺序裂分图

现以 2-苯基-1,3-二氧戊环的^{1}H-NMR 谱（见图 3.32）为例说明同碳质子磁不等价而使（n+1）规则失效。1,3-二氧戊环上的质子 a、a′、b、b′磁不等价。其化学位移不同，并相互偶合裂分。由于三质子位于刚性的五元环上，由于此结构在纸平面中没有对称平面，每个 CH_2 基团中质子都是相对映的。所以，（n+1）规则失效，使其^{1}H-NMR 谱中的偶合裂分变得复杂。每个质子均被裂分成八条谱峰，共有二十四条谱峰相互叠加。因而，2-苯基-1,3-二氧戊环上四个质子 a、b、a′、b′相互偶合裂分构成 ABA′B′系统。

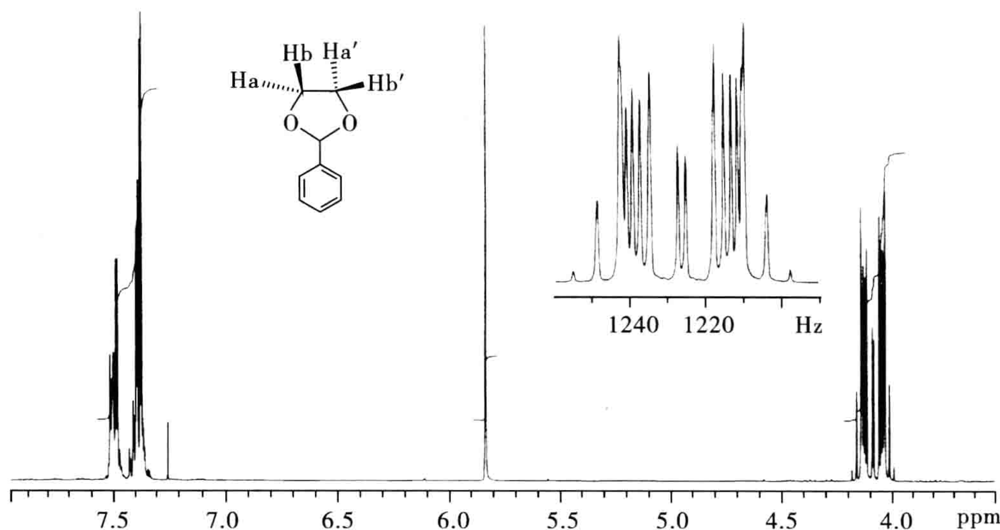


图 3.32　2-苯基-1,3-二氧戊环（$CDCl_3$，300 MHz）

与 2-苯基-1,3 二氧戊环一样，苯乙烯的乙烯基部分质子及苯环质子的偶合裂分亦不符合（n+1）规则，如图 3.33 所示。其烯质子偶合构成 AMX 系统，苯环质子偶合构成 AA′BB′C 系统。

图 3.33　600 MHz 下，$CDCl_3$ 中苯乙烯的 ^1H-NMR

与手性碳原子相连亚甲基上质子的偶合裂分亦不符合(n+1)规则。例如，1,2-二溴-1-苯乙烷中三个烷基质子间的自旋偶合裂分，由裂分图解 3.34 可知，亚甲基上两质子的同碳偶合常数 $J_{gem} \neq 0$，图中的偶合裂分峰是由两亚甲基质子 H_A、H_B 与次甲基质子 H_C 之间的不同强度的偶合裂分所致(AMX 系统)。

$\delta H_A \neq \delta H_B \neq \delta H_C$

$J_{AB} \neq J_{AC} \neq J_{BC}$

图 3.34　裂分图解

但是在许多具有非对映质子的化合物中，非对映质子 H_A 和 H_B 与其他质子 H_C 的偶合常数也几乎相等，这时就得到符合(n+1)规则的 ^1H-NMR 谱。

3.4.3.2 根据分子中磁核间干扰的强度($\Delta\nu/J$ 值)分类

(1)化学位移不同的两组核,相隔三个左右单键时,相互干扰较弱,自旋裂分后,它们的化学位移差值($\Delta\nu$)与偶合常数之比 $\Delta\nu/J>6$,称为一级自旋裂分,其中一组质子用字母A、B、C 表示,另一组用 X、Y、Z 表示。每组中全同质子数用脚注标明,如乙酸乙酯$CH_3COOC_2H_5$,乙基为三个全同的甲基质子及两个全同的亚甲基质子,可表示为 A_3X_2 或 A_2X_3。

(2)当两组质子相互干扰较强,即 $\Delta\nu/J<6$ 时,分裂的小峰数不符合 n+1 规律,谱图也变得复杂起来,称为二级自旋裂分。各组分别用 A、B、C、… 表示,例如,溴乙烯$CH_2{=}CHBr$中,应为 ABX 或 ABC 系统,其中 AB 部分为二级裂分谱图。

(3)若有三组质子,各组间的化学位移差值较大时,则第一组(在较高磁场)用 A、B、C、…第二组用 M、N、O、…第三组用 X、Y、Z、…来表示。例如 $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}NO_2$ 为 $A_3M_2X_2$系统。

若其中两组的 $\Delta\nu$ 很小($\Delta\nu \leqq J$),而这两组与第三组的 $\Delta\nu$ 又很大($\Delta\nu \gg J$)时,则用 ABX 系统表示,如 $CH_3CH{=}CH_2$ 为 A_3MXY 系统。若三组的化学位移相差都很小($\Delta\nu \leqq J$),则用 ABC 系统表示。

其中,AMX 系统属一级裂分谱图,分析时可用(n+1)规则,ABC 属二级裂分谱图。

3.4.4 高级偶合

两组核相互偶合时,若 $\Delta\nu/J<6$,则称为高级偶合。高级偶合裂分峰数目不符合(n+1)规则,裂分谱峰的强度比也不符合二项式展开式的各项系数比,同时,裂分峰不再以对应质子的化学位移为中心对称。高级偶合质子的化学位移及偶合常数均须经计算求得。高级偶合的^{1}H-NMR 谱常被称为二级谱。

3.4.4.1 AB 系统

AB 系统出现对称的四个峰,如图 3.35 所示。

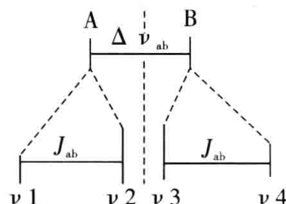


图 3.35 AB 偶合系统 NMR 共振峰

A 和 B 各有两个裂分峰,规定左边的两个为 A 的裂分峰,右边的两个为 B 的裂分峰。两个峰之间的距离为 $J_{AB}=3.4$。AB 系统与 AX 系统的不同之处为:AB 系统的四个峰高度不等,内侧两峰高于外侧两峰。因此,A、B 两质子化合位移不是在对应裂分峰的中点,而是在两峰的重心位置。由图可知,AB 偶合时偶合常数为:

$$J_{AB}=\nu_1-\nu_2=\nu_3-\nu_4$$

例如,测得滨蒿素的^{1}H-NMR 谱,如图 3.36,两烯质子形成 AB 偶合系统。

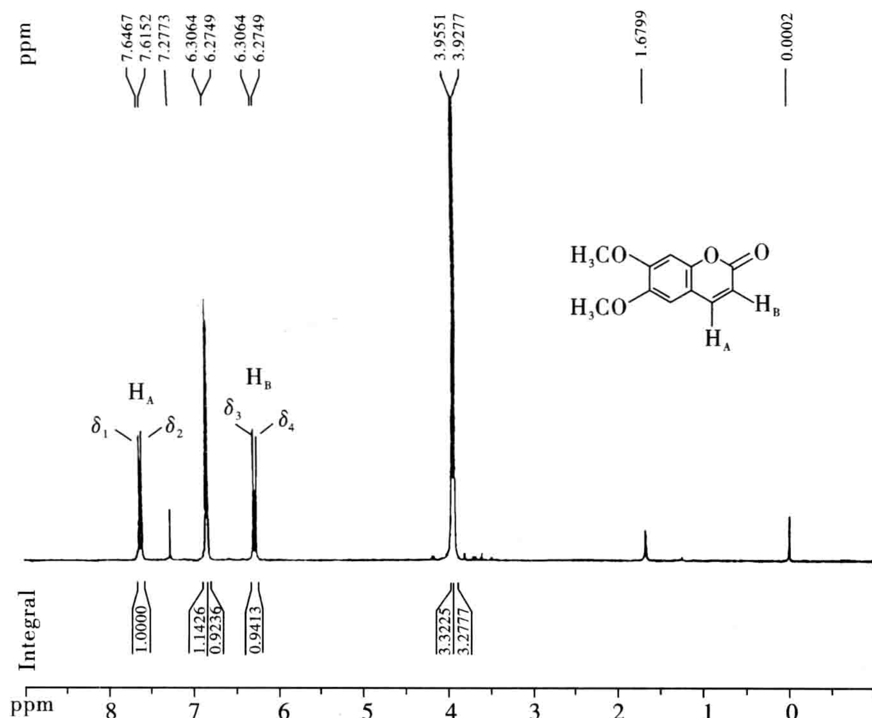


图 3.36　滨蒿素的[1]H-NMR 谱(300 MHz、$CDCl_3$)

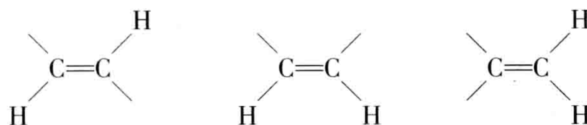
根据 AB 偶合四重峰的位置可求得：

$$J_{AB}=(\delta_1-\delta_2)\times300=(\delta_3-\delta_4)\times300=0.0315\times300=9.45\ \text{Hz}$$

由此可知烯质子为顺式偶合,化合物为顺式构型。

值得注意的是,当 A、B 的化学位移逐渐接近时,$\Delta\nu_{AB}$变小,AB 偶合的外侧两峰强度也逐渐衰弱,而中间两峰的强度却随之增强并接近。当 $\Delta\nu_{AB}=0$ 时,即构成 A_2系统,外侧两峰消失,内侧两峰合并为单峰。$\Delta\nu/J$ 的值对 AB 系统的影响可用图 3.37 表示。

AB 系统为常见的偶合系统,下列结构中的两质子,以及芳环邻位质子等,常为 AB 偶合系统。



例如反式-肉桂酸的[1]H-NMR 谱见图 3.38,分子中的烯质子偶合为 AB 系统,其偶合常数$^3J_{AB}\approx16$ Hz。确证该化合物为烯反式构型。

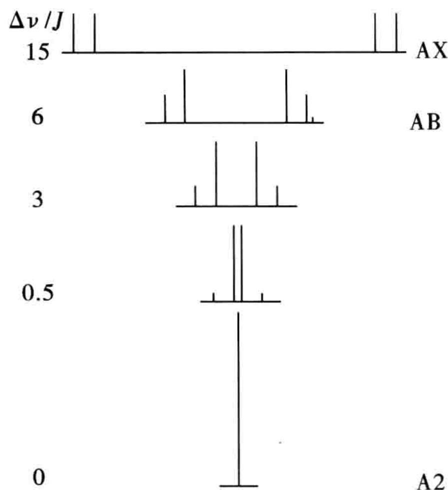


图 3.37 $\Delta\nu/J$ 的值对 AB 系统的影响

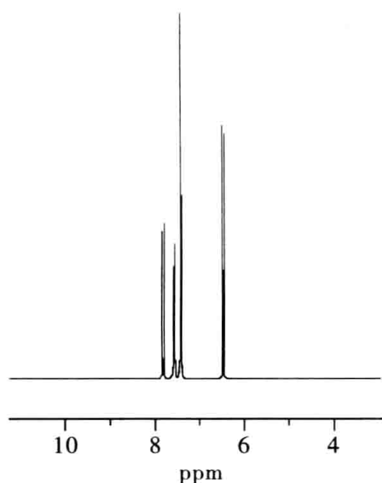
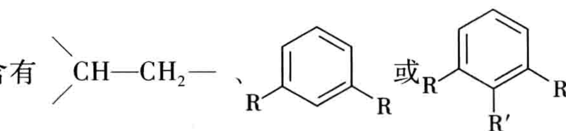


图 3.38 反式-肉桂酸的 ^{1}H-NMR 谱（400 MHz，$CDCl_3$）

3.4.4.2 AB_2 系统

AB_2 系统共振峰最多可以出现九个，其中 A 有四个谱峰（1 ~ 4），靠近 B_2 一侧的两峰较强，另一侧的两峰较小，形成倾斜的四重峰。B_2 也有四个谱峰，有时第 5 和第 6 两峰由于相隔很近，往往合并为一，第 9 个峰为综合峰，最强时仅为第 3 峰的 1.5%，通常不易观察，如图 3.39。分子中含有



等结构的可能成为 AB_2 系统。

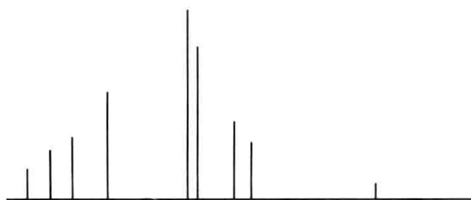


图 3.39 AB_2 系统共振峰示意图

3.4.4.3 ABX 系统

在 AMX 系统中，A 与 M 的化学位移逐渐接近时，就构成 ABX 系统（$\Delta\nu_{AB}<6J_{AB}$，$\Delta\nu_{AX} \gg J_{AX}$，$\Delta\nu_{BX} \gg J_{BX}$）。ABX 系统谱峰的分裂情况与 AMX 系统相似。ABX 系统最多可得十四个谱峰，A、B 部分各为四个谱峰；X 部分为六个谱峰，其中两条为综合峰，强度较小，往往难以测得。

图 3.40 是 β-丁内酯的裂分图解，三个环质子偶合为 ABX 系统。质子 A 和质子 B 化学不等价。由于受甲基的影响，质子 A 的化学位移比质子 B 的略小。而质子 X 相连的碳原子与氧相连，其化学位移较大，δ_A3.0，δ_B3.5，δ_c4.6。根据顺序裂分图解的近似分析，

质子 A 受质子 B 和质子 X 的偶合裂分（$^{2}J_{AB}=16.0$ Hz，$^{3}J_{AX}=4.3$ Hz）得四重峰；质子 B 受质子 A 和质子 X 的偶合裂分（$J_{AB}=16.0$ Hz，$J_{Bx}=5.4$ Hz），也得四重峰；质子 X 受质子 A、质子 B 及甲基质子的偶合裂分得多重峰。

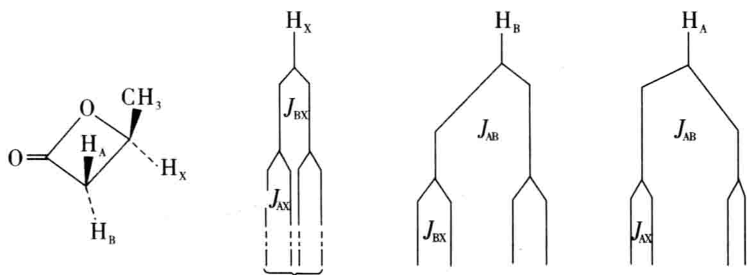


图 3.40 β-丁内酯中环质子偶合的顺序裂分图解

例如，麻黄碱（赤式，ephedrine）和伪麻黄碱（苏式，pseudoephedrine）为构型异构体。两化合物的 Newman 投影见图 3.41。

对于麻黄碱，使最大基团相距最远，同时又能在羟基和氮之间形成氢键的构象（c）为优势构象，H_A 与 H_B 间的二面夹角为 60°，与测得的 H_A（δ 2.75，多重峰）与 H_B（δ 4.70，二重峰）间的偶合常数 $J_{AB}\approx3.4$ Hz 相应。而伪麻黄碱则以构象（d）为优势构象，H_A 与 H_B 间的二面夹角为 180°，与测得的 H_A（δ 3.27，宽峰）与 H_B（δ 4.67，二重峰）间的偶合常数 $^{3}J_{AB}=11$ Hz相应。

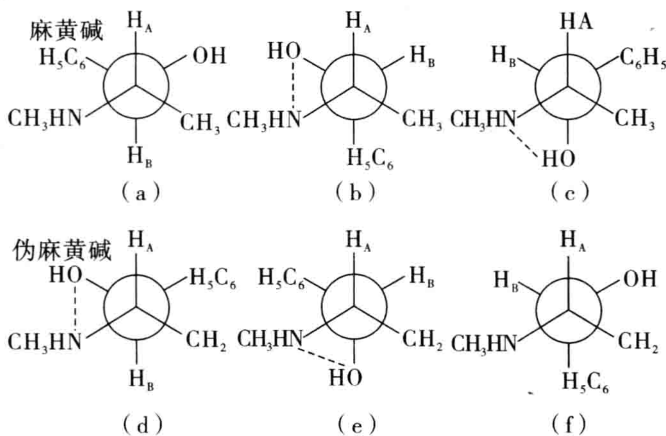


图 3.41 麻黄碱和伪麻黄碱 Newmm 投影

3.4.4.4 A_2B_2 系统

当 A_2X_2 系统中 A 核和 X 核的化学位移靠近时（$\Delta\nu/J<6$），即构成 A_2B_2 系统。A_2B_2 系统共计应出现十四个谱峰，呈对称图形，A_2 和 B_2 各有七个峰，如图 3.42 所示。

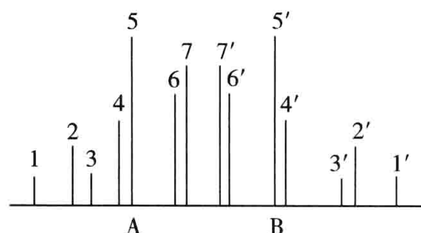


图 3.42　A_2B_2系统的共振峰型

一般情况下,A_2B_2系统的中间峰强度较大,外侧峰强度较小。第4与第5、第6与第7峰通常不易分开,在图谱中表现为两个强谱峰,很易识别。

图3.43表明在 Y—CH_2—CH_2—Z 型分子中,当两亚甲基质子化学位移逐渐靠近时,A_2X_2峰形逐渐向 A_2B_2峰形演变。

由于要求两个 A 核及两个 B 核同时分别磁全同,因此,真正的 A_2B_2系统并不多见。一般只存在于 C—C 单键可以快速旋转的开链化合物中,如图3.43所示。

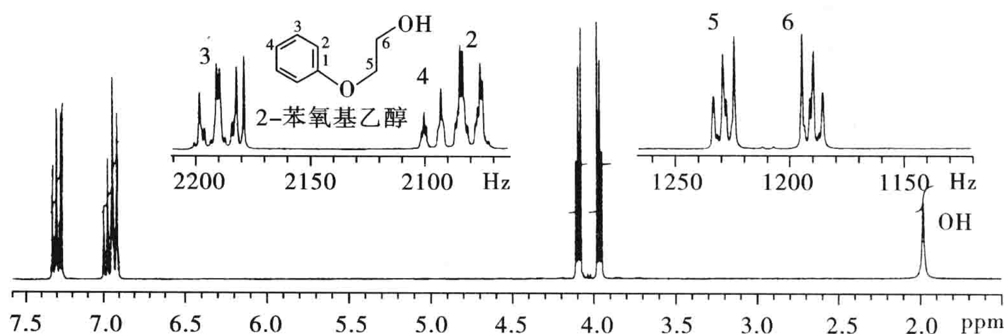


图 3.43　2-羟基乙基苯基醚的^{1}H-NMR 谱

3.4.4.5　AA′BB′系统

当 A_2B_2系统中 A_2和 B_2变成化学等价而磁不等价时,即构成 AA′BB′系统。AA′BB′系统是一个比较复杂的系统,按理论计算应出现28条谱峰,其中4条太弱,其余24条呈对称图形,AA′部分和 BB′部分各有12条谱峰。

实际上由于峰与峰的相互重叠,而只看到少数几条谱峰组成的对称图形。例如,4-硝基氯苯的^{1}H-NMR 谱(见图3.44)中,只表现出一个明显的对称四重峰,与 AB 系统峰形相像,其化学位移亦可按 AB 系统的方法进行近似计算。然而,对图谱进行标尺扩展,显示出的图形似为四个三重峰。

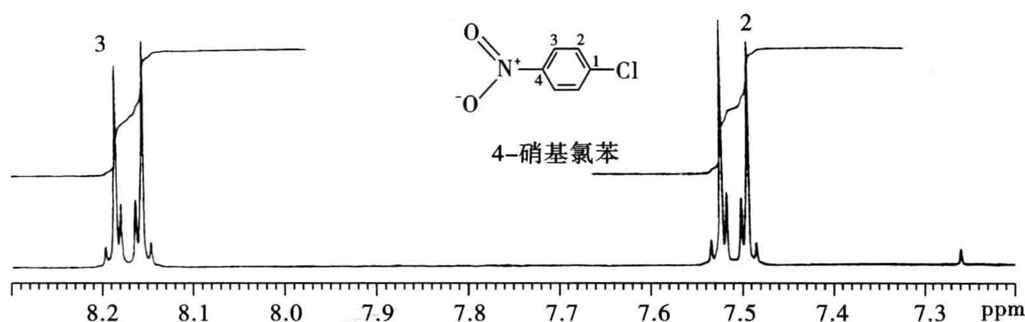


图 3.44　4-硝基氯苯的^{1}H-NMR 谱扩展图

酯环、（邻位 X、Y 二取代苯环结构）、X—（苯环）—Y等结构中的质子偶合常为 A_2B_2 系统。当 A、B 质子化合位移相差较大时，即变成 AA′BB′偶合系统，如邻二氯苯（图 3.45），1，1-二氟乙烯，1-氯-2-溴乙烷，对硝基苯酚等。

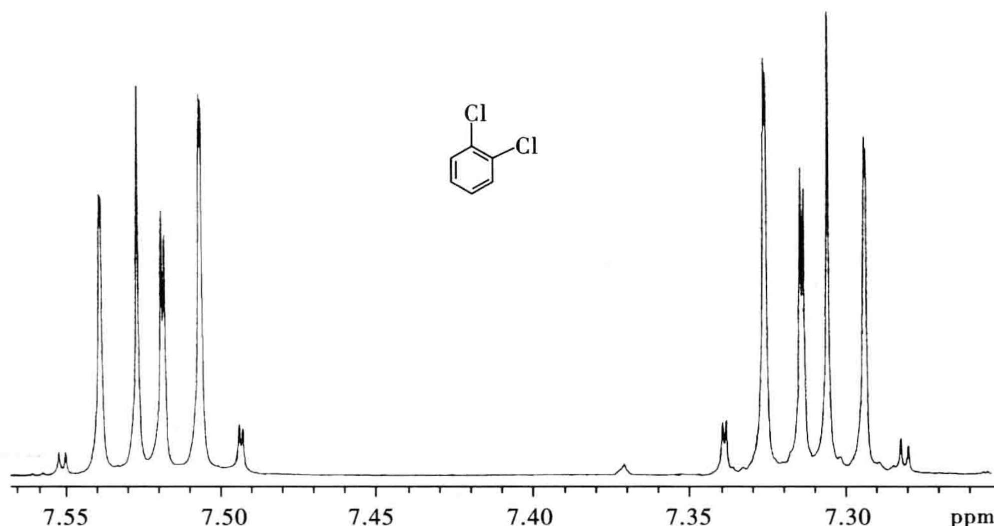


图 3.45　邻二氯苯的^{1}H-NMR 谱

3.4.4.6　取代芳香化合物的^{1}H-NMR 谱

芳香化合物颇为常见，其质子偶合多为高级偶合系统，知道一些关于它们的^{1}H-NMR 谱特征，对于解谱很有帮助。通常，芳环质子峰 δ 值为 7.2。若苯环被吸电子基团（如硝基、氰基、羧基或羰基）取代，则芳质子共振向低场位移（1，3，5-三硝基苯，δ_H9.5）；若苯环被供电子基团（如甲氧基或氨基）取代，则芳质子共振向高场位移（对乙氧基苯胺，δ_H 6.7）。

（1）单取代苯　若取代基既不是强的吸电子基又不是强的供电子基，则所有的环质子产生一个单共振峰。如烷基取代苯环质子峰。这是因为环上质子的化学位移差别很

小,芳香环电流作用使它们趋于相等之故。如乙基苯的苯环质子峰[如图 3.46(a)]。

若苯环被强的供电子基(如甲氧基)取代,则与上述情况显著不同,取代基的邻、对位的电子云密度增大,使这两个位置的质子受的屏蔽效应比间位的大,相应地它们的化学位移就有较大的差异。如苯甲醚的苯环质子峰[如图 3.46(b)]。五个苯环质子的 δ 值均小于 7.2,并形成复杂的偶合裂分峰。裂分峰明显地分成两组—邻、对位质子(积分 3H,高场一侧)和间位质子(积分 2H,低场一侧),两组质子共振峰之间有清楚的界限。

若苯环被强的吸电子基(如硝基)取代,则取代基邻、对位的电子云密度降低,使这两个位置的质子去屏蔽。理论上苯环质子的分裂图形恰好与苯甲醚显示的相反(低场侧:高场侧=3:2)。但是,硝基苯实际 ^{1}H-NMR 谱的裂分图形与根据定位规律推断的不同。由于硝基的各向异性效应,它的邻位质子比间位和对位质子受到更强的去屏蔽效应。故五个苯环质子的 δ 值均大于 7.2,也明显地分成两组—邻位质子(积分为 2H,低场一侧)和间、对位质子(积分为 3H,高场一侧)。当苯环被羰基取代时,观察到同样的效应,如苯甲醛的苯环质子峰[如图 3.46(c)]。当碳-碳双键键合于苯环时,有时也观察到类似的效应。

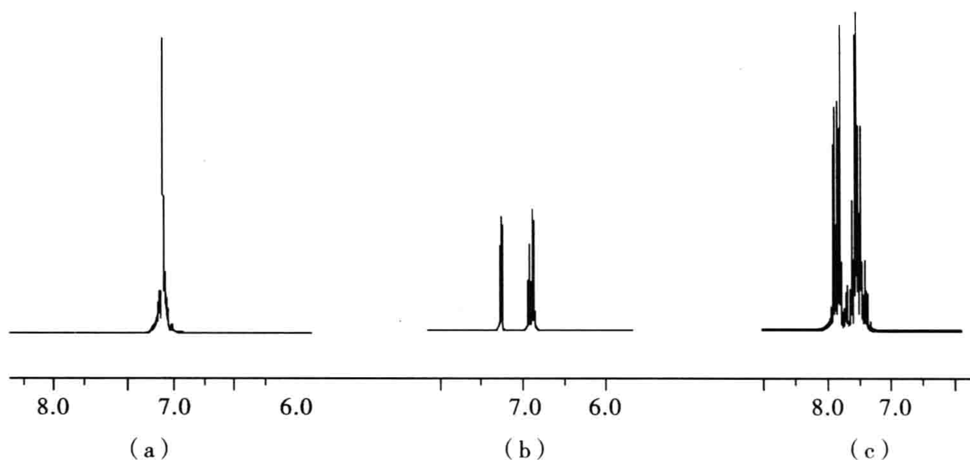


图 3.46　单取代苯环质子的 ^{1}H-NMR 谱

(a)乙基苯;(b)苯甲醚;(c)苯甲醛

(2)二取代苯　若苯环被相同的取代基对位取代,则无论取代基的性质如何,由于分子的对称性,苯环上的四个芳质子化学等价而产生单峰。如对二硝基苯等。

不同取代基的对二取代苯,以及相同取代基的邻二取代苯,芳环质子为 AA′BB′偶合系统(图 3.44、图 3.45)。

若苯环被不同的取代基间位或邻位取代,则得到更为复杂的高级偶合系统,裂分峰常常很复杂。比如水杨酸甲酯(图 3.47)。

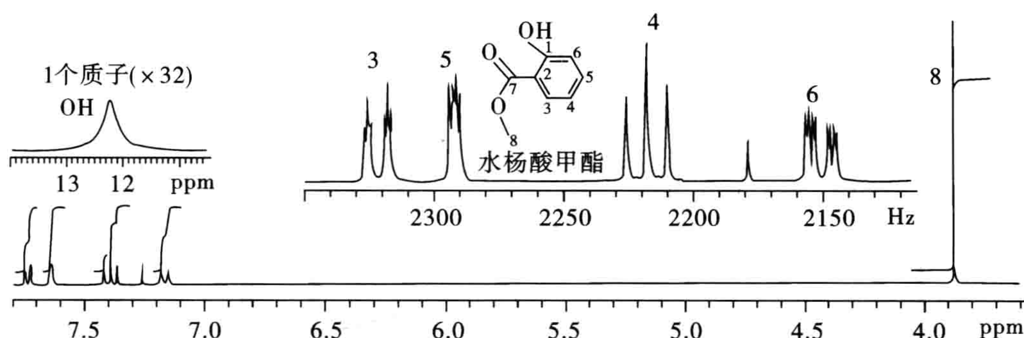


图 3.47 水杨酸甲酯的^{1}H-NMR 扩展图(300 MHz)

(3)三取代及多取代苯　三取代及多取代苯环质子的偶合常常为简单的偶合系统，图谱大多较简单。苯环的邻、间和对位质子之间都能相互偶合，并且$^3J_{邻}>^4J_{间}>^5J_{对}$。利用偶合常数及取代基的位移参数可确定取代类型。对位偶合作用很小，通常观测不到，从而使图谱更简化。图 3.48 为间氯苯并二氧杂环戊烷的^{1}H-NMR 谱，其苯环质子共振峰的顺序裂分图解见图 3.49 所示。

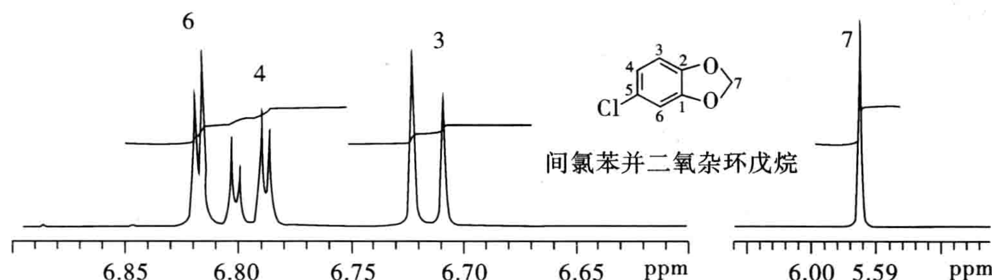


图 3.48 间氯苯并二氧杂环戊烷的^{1}H-NMR 谱

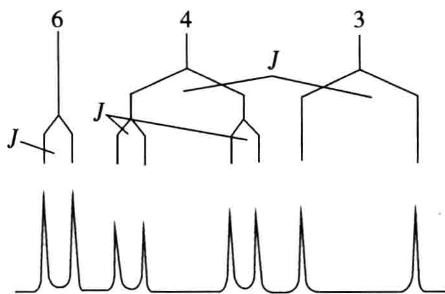


图 3.49 间氯苯并二氧杂环戊烷中苯环质子^{1}H-NMR 峰的顺序裂分图解

3.4.4.7 长链及环烷烃的虚假偶合

图 3.50 是己醇的^{1}H-NMR 谱。从图中可见甲基峰和键合于羟基上的亚甲基峰的峰形被扭曲并加宽，这种现象称为虚假偶合(virtual coupling)。

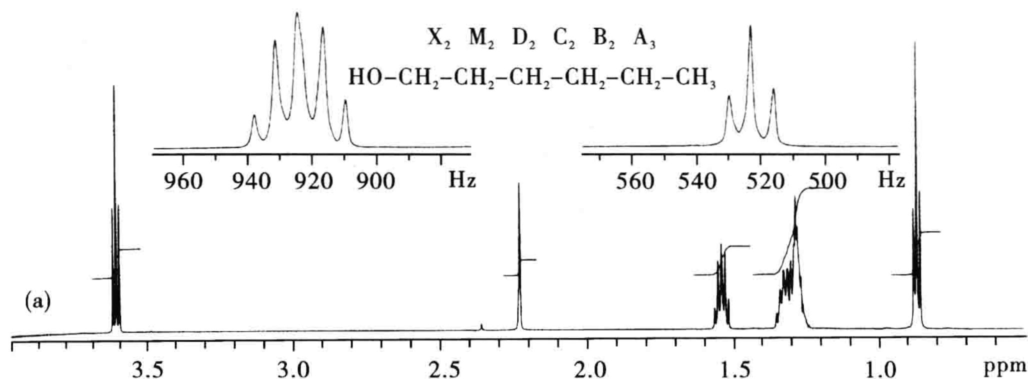


图 3.50　己醇的 ^{1}H-NMR 谱(600 MHz,$CDCl_3$)

通常情况下,在 CH_a—CH_b—CH_c结构中,H_a与 H_c间隔四个价键,它们之间没有偶合。但是当 H_b与 H_c所处的化学环境相近时,即 H_b与 H_c有几乎相同的化学位移值,且有$^3J_k > \Delta\nu_{bc}$,则 H_b、H_c对外有如一个整体。虽然$^4J_{ac}=0$,但是,从对应质子峰形来看,H_a似乎也与 H_c偶合,故名虚假偶合。

3.4.5　与杂原子相连质子的 NMR 谱

质子与杂原子(N、O、S、卤素)相连,在化学性质上有以下特点:①杂原子上的质子有活泼性,常常发生分子间、分子内以及样品分子与溶剂分子间的活泼质子交换;②常常可以形成氢键;③某些杂原子(例如^{14}N、^{35}Cl、^{37}Cl、^{79}Br、^{81}Br、^{127}I)是电四极矩原子。这些特性都对自旋偶合作用有影响。

3.4.5.1　质子交换对偶合的影响

活泼质子的交换不仅可以影响化学位移,而且会对偶合裂分产生影响。活泼质子的偶合裂分情况与质子交换速度直接有关。通常,NMR 测定的时间标度为 10^{-1} ~ 10^{-3} s,即利用核磁共振光谱能够分辨出体系寿命为 10^{-1} ~ 10^{-3} s 的不同偶合状态。只有当质子的交换速度与 NMR 的时间标度相当时,才能观察到自旋裂分情况。因此,杂原子上活泼质子的交换可分为快速、中速和慢速三种。

快速质子交换时,质子在特定环境的寿命小于 10^{-3} s,此时活泼质子只能"感知"到相邻核的平均环境,分辨不出相邻自旋核不同自旋态的影响,从而产生快速化学交换自旋去偶,形成单个尖峰。这时的 NMR 波谱仪就像一个快门速度小的照相机被用于拍摄物体的快速活动,摄得图像是模糊的,即平均的。

中速质子交换时,质子在特定环境的寿命为 10^{-1} ~ 10^{-3} s,此时活泼质子可"感知"到相邻核的偶合作用,但是分辨不清楚,得宽钝的单峰。

当质子在特定环境的寿命大于 10^{-1} s 时,称为慢速交换。此时活泼质子可明显地"感知"相邻核的各自旋态的作用,从而产生偶合裂分峰。

质子的交换速度主要由测定条件和分子结构本身所决定。测试样品的溶剂、浓度、温度以及杂质,都将影响活泼质子的化学位移和谱峰形状。在同样的测定条件下,活泼

质子的交换速度:OH>NH>SH。同是与氮原子相连的质子,其质子的交换速度与化合物的碱性强弱有关,碱性越强,交换速度越快。如表 3.12 所示。

表 3.12 各类氮质子的碱性与交换速率

化合物	碱性	交换速率
R—NH_2	强	快
O_2N—C_6H_4—NH—CH_2	中	中
RO—NH_2、吡咯(N—H)、吲哚啉(N—H)	弱	弱
R—NH_4^+	酸	极慢

3.4.5.2 氢键对偶合的影响

氢键不仅对化学位移产生影响,而且对偶合也产生影响。例如测定醇类化合物,若用 DMSO 或丙酮作溶剂时,羟基可以和溶剂形成很强的氢键,致使羟基质子信号往低场移动(δ 3.5 ~5.5)。氢键的形成同时降低了羟基质子的交换速度,使它能和邻位质子发生偶合而显示出多重谱峰。在 DMSO 中,伯、仲、叔醇的羟基质子信号分别是三重峰、二重峰和单峰。

3.5 复杂图谱的简化及双共振技术

与化学位移相同,自旋-自旋偶合裂分及偶合常数,对确定有机化合物结构提供了重要信息。但是,自旋-自旋偶合作用所产生的光谱精细结构,常常使图谱变得十分复杂,使解析分子结构的工作发生困难。对于复杂图谱常常采用强外磁场(高兆周的仪器)、化学位移试剂或双共振技术,使图谱简化,以便分析结构。

3.5.1 高频核磁共振光谱

与化学位移不同,自旋偶合常数并不随光谱仪的工作频率而改变。所以,同一化合物在不同工作频率的光谱仪上测得的光谱形状不同。在低频(如 60 MHz)仪器上测得偶合裂分相互重叠的化合物图谱,若在高频(如 500 MHz)仪器上测定时,则常常可以得到分辨良好的偶合裂分图谱。即可使高级偶合谱变成一级偶合谱,如图 3.51 所示丙烯腈在不同核磁共振频率下的 ^{1}H-NMR 谱图。外磁场强度越强,图谱简化越明显。

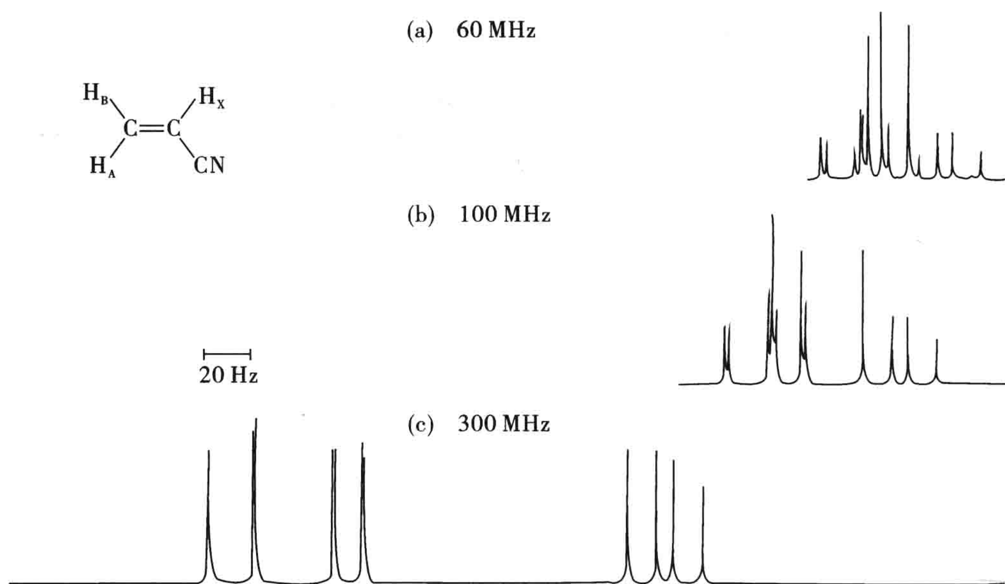


图 3.51　丙烯腈的^{1}H-NMR 谱

(a)60MHz;(b)100MHz;(c)320MHz

3.5.2　双照射技术

复杂分子的氢谱共振信号,尤其是信号峰的偶合裂分都比较接近时,很难根据图谱上测得的偶合常数确定质子间的偶合关系。使用(双照射)去偶技术,可以很方便地解决这个问题。

去偶技术是指在 NMR"扫频法"实验中,除使用一个连续变化的射频场 H_1 扫描样品外,还使用第二个较强的固定射频场 H_2照射样品。若要确定分子某质子与哪些磁核偶合,可调整 H_2 的频率使等于被观察质子的共振频率。由于 H_2比较强,该质子受到(H_2)照射后迅速跃迁并达到饱和,不再与其他磁核偶合,得到的是消除了该质子与其他磁核偶合的去偶谱。对照去偶前后的谱图,就能找出与该质子有偶合关系的全部其他质子。

双照射技术照射的磁核与被测定的磁核相同,称同核去偶,质子-质子去偶就属于这一类;去偶磁核与测定磁核不同,称异核去偶,例如^{13}C-质子去偶。下面举例说明质子-质子去偶在图谱解析中的应用。图 3.52 是桂皮酰另丁胺类化合物的^{1}H-NMR 谱,4至 7 之间的两个信号分别为次甲基质子(多重峰)和 NH 中质子的共振信号。按照通常的说法,N 上的质子与相邻 C 上质子之间不容易观察到偶合现象,从图谱中可以看到在 6至 7 之间出现的信号为双峰。氮上质子的偶合裂分极可能来自另丁基上的次甲基。

为了确认这种偶合现象,分别对两个质子进行双照射。实验表明,照射氮质子时,次甲基的信号明显简化。照射次甲基质子时,氮质子信号明显简化。在两种双照射下,别的质子都不受干扰。这样,便可认定了酰胺基氮质子与相邻碳质子之间确实存在偶合关系。

如果分子中某些信号隐藏在峰群之中，正常图谱无法发现，利用双共振去偶技术可以找出这类隐藏的质子信号。测定样品信号的同时，用一可变的强射频场 H_2 在峰群所在的范围内"照射"，一旦发现某一信号出现去偶，那么与使用的 H_2 频率对应的位置就是隐藏质子的信号位置。

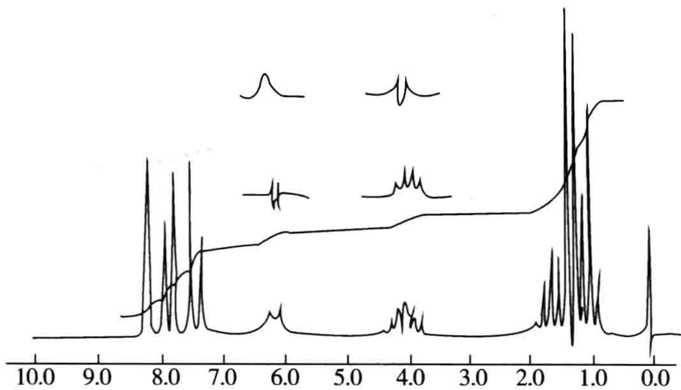


图 3.52　N-(β-氰基-4-氯桂皮酰基)另丁胺的 ^1H-NMR 谱

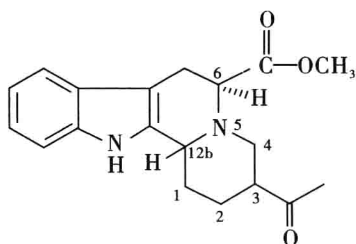
图谱解析中，异核双照射去偶技术有时也很有用。例如吡咯分子中的 HN 有中等弛豫速度，使氮上质子既不能与 ^{14}N 偶合呈三重峰(因为 ^{14}N 的自旋量子数为 1，有三种自旋状态)，也不能完全去偶呈尖锐单峰。结果是 ^{14}N 与 ^1H 之间处于半偶合状态，质子信号非常宽，实际塌平在基线上，甚至观察不到。采用异核去偶技术使 ^{14}N 去偶，就可以使"N—H"中质子的共振信号清晰地显示出来。分子中只要有难以辨认的氮质子信号(例如酰胺质子)，就可以采用这种方法得到清晰的峰形。

3.5.3　核 Overhauser 效应(NOE)

在双照射实验中，如果用干扰场 H_2 对分子中的 A 核进行照射(A 称被照射磁核)，则分子内空间距离与 A 核很近的 B 核(称被观察磁核)的共振信号峰面积将增加。这种现象称为磁核的 Overhauser 效应，简称 NOE。若两磁核的空间距离为 r，则 NOE 与 r^{-6} 呈线性关系。质子之间，只有 $r<3.5\text{Å}$ 时才能明显观察到 NOE，被观察磁核的信号峰面积增大，净增加量可达原峰面积的 50%。NOE 可用于反映分子内磁核键的几何关系，是确定分子构型或构象的常用手段，有时还可以用 NOE 指定 NMR 图谱中有关基团的共振信号。

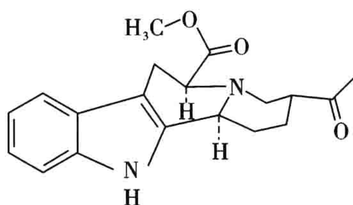
例如，用 NOE 可以认定 3-乙酰基-1,4,6,7,12,12b-六氢吲哚[2,3-a]喹嗪-6-甲酸甲酯的 12b-碳的构象。12b 碳的构型与 12bH 的取向存在图 3.53 所示的关系。

该结构对应于一对非对映异构体，当 12bH 指向纸平面下方时，构型为 6S,12bS，当 12bH 指向纸平面上方时，构型为 6S,12bR。通过色谱法两异构体分离之后，只有进行 NOE 实验才能认定。用 Dreiding 分子模型，提出的 6S,12bS-异构体的构象见图 3.54(a)，6S,12bR-异构体的构象见图 3.54(b)。

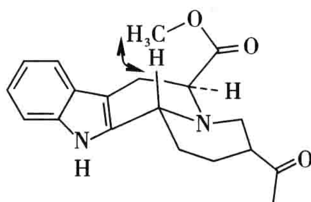


6S，12bS: H—　　　　6S,12bR: H''''''

图 3.53　3-乙酰基-1,4,6,7,12,12b-六氢吲哚[2,3-a]喹嗪-6-甲酸甲酯 12bH 的取向



（a）6S，12bS-3-乙酰基-1，4，6，7，12，12b-六氢吲哚[2，3-a]喹嗪-6-甲酸甲酯的构象12bH与OCH_3远离，不能观察到NOE



（b）6S，12bR-3-乙酰基-1，4，6，7，12，12b-六氢吲哚[2，3-a]喹嗪-6-甲酸甲酯的构象12bH与OCH_3靠近，能观察到NOE

图 3.54　3-乙酰基-1,4,6,7,12,12b-六氢吲哚[2,3-a]喹嗪-6-甲酸甲酯的构象

4 核磁共振碳谱

自1957年首次观察到^{13}C-NMR信号,20世纪70年代后核磁共振碳谱开始实用化,80年代开始普及,它可直接提供有关分子“骨架”的结构信息,目前已成为阐明结构的常规方法之一,并与^{1}H-NMR(可提供分子“骨架”外围结构信息)互相补充,成为研究有机化合物分子结构不可缺少的工具。与^{1}H谱相似,^{13}C谱的主要参数包括化学位移、偶合常数和弛豫时间等。在药物结构研究中这3种参数从不同角度提供了一定的结构信息。^{13}C谱化学位移的取值范围为0至230,与质子化学位移取值范围0至10相比,^{13}C核信号分布的空间扩展了20倍左右,因此化学结构的细微变化在碳谱上均可有不同反映。不同碳核信号重叠的几率极小,容易解析,并且多种多重共振方法和后来发展的区分碳原子级数的方法,以及二维核磁共振方法,这些方法互相配合,可以达到图谱简化、信号强度定量或结构信息保留等目的,使得碳谱较之于氢谱信息丰富、结论清楚。

本章从介绍^{13}C-NMR的特点入手,简要阐述脉冲傅立叶变换核磁共振的工作原理,重点讨论化学位移、偶合常数、弛豫时间和碳原子级数的确定及^{13}C-NMR图谱的解析,最后对二维核磁共振技术进行简要介绍,内容主要涉及^{13}C-NMR的基本方法和相关理论,更着重于其在有机化合物结构测定中的实际应用。

4.1 概　述

碳原子构成有机化合物的碳骨架,^{13}C核磁共振光谱(^{13}C-NMR)简称碳谱,有时也用CMR表示,它可直接提供有关分子“骨架”结构信息,目前已成为阐明结构的常规方法之一。例如苯环六取代、乙烯四取代、饱和碳原子的四取代等,从氢谱中不能得到直接信息,碳谱则不受影响;另外有些官能团不含氢(如羰基等),但含碳,也能从碳谱得到直接信息。因此随着^{13}C-NMR测定技术的不断发展,^{13}C-NMR在结构研究中的作用与优势显得日益重要。

虽然第一张^{13}C-NMR谱早在1957年就由P. C. Lautertar获得,但是,在当时要使它作

为常规方法用于结构测定尚有许多困难。其主要原因是碳谱的信号强度低,其相对灵敏度仅是氢谱的1/5700。直至20世纪60年代后期,尤其是70年代,由于分析仪器中大量引入计算机,在NMR测定中采用了脉冲傅立叶变换(Pulse Fourier Transform,PFT)技术以及各种去偶技术,才使^{13}C-NMR谱的应用有了突破。并采用以下方法克服了碳谱检测灵敏度低的问题:①使用信号累加平均技术;②使用PFT技术,快速测定光谱;③应用较大内径的样品管;④使用质子去偶技术,以提高信噪比。

如今,^{13}C-NMR技术已成为可进行常规测试的手段。FT-NMR光谱仪利用计算机对信号进行累加和傅立叶变换,可在几分钟到几小时内获得^{13}C-NMR谱。还可应用各种双共振技术和多脉冲实验技术得到所需的各种不同图谱,以便进行图谱解析和化合物分子结构的测定。

4.1.1 ^{13}C-NMR谱的特点

^{13}C-核磁共振原理和^{1}H-核磁共振原理基本相同,本章不再重复。但是,由于^{13}C和^{1}H的物理性质不同(见表4.1),使得碳谱具有与氢谱不同的特点。

表4.1 ^{1}H核与^{13}C核的比较

核性质		^{1}H	^{13}C
磁矩		4.8372	1.2166
自旋量子数		1/2	1/2
磁旋比		2.6752	0.6728
Larmor频率	$H_0=1.41$ T	60 MHz	15.1 MHz
	$H_0=2.12$ T	90 MHz	22.6 MHz
	$H_0=2.35$ T	100 MHz	25.2 MHz
天然丰度(%)		99.93	1.10
相对丰度	等数核时	1	1/63
	天然丰度时	1	1/5700
常见有机化合物化学位移宽度		δ 0~10	δ 0~230
最大化学位移宽度		δ 0~20	δ 0~600

4.1.1.1 灵敏度低

碳谱的灵敏度远低于氢谱,主要有两个原因:

(1)^{13}C核的天然丰度低,在自然界中,它仅是^{12}C的1.1%;

(2)^{13}C核的磁旋比较小,约为质子的1/4,而核磁共振谱峰的强度与磁旋比的三次方成正比,故与相同数量的质子相比,^{13}C核的谱峰强度仅是质子峰的1/63(1.59%)。考虑到以上两个因素的影响,碳谱的灵敏度仅为氢谱的1/5700(1.1%×1.59%)。

4.1.1.2 图谱复杂

因为^{13}C的天然丰度很低，在^{1}H-NMR谱中，^{13}C对^{1}H的偶合裂分常被忽略。但在^{13}C-NMR谱中，不仅有$^{1}J_{CH}$偶合，而且还有$^{2}J_{CH}$和$^{3}J_{CH}$的远程偶合（^{13}C-^{13}C偶合几率非常小，可忽略），导致复杂的多重峰，且相互交叉，信号强度大大减弱，并常有谱峰淹没于噪声之中的情况。对这种复杂的碳谱很难进行图谱解析。实际测定时均采用质子噪声去偶或偏共振去偶等技术，使图谱简化，便于解析。

4.1.1.3 碳谱分辨率高于氢谱

与氢谱相比较，碳谱的化学位移范围很宽，可达δ 230以上，远大于氢谱的化学位移范围（δ 0～20之间）。氢谱和碳谱的平均谱峰宽度均在同一数量级，约为1 Hz，故^{13}C-NMR谱分辨率比^{1}H-NMR谱分辨率高5～10倍。由于碳谱化学位移的变化范围比氢谱大十几倍，因而，在^{13}C-NMR谱中，谱峰很少重叠，化学结构的细微变化可望在碳谱上得到反映。相对分子质量在400以内的有机化合物，原则上可以观察到每一个不等价碳核的共振信号。若去掉碳、氢之间的偶合，在上述条件下，每个碳对应一条尖锐的、分离的谱线。但对氢谱而言，由于化学位移差别小，加之偶合作用产生的谱线分裂，经常出现谱线的重叠，甚至严重重叠。

4.1.1.4 可以区分碳原子级数

碳谱有多种多重共振方法，后来又发展了几种区别碳原子级数（伯、仲、叔、季）的方法。通过碳谱可以对未知物得到概况的了解：分子中碳原子数；它们各属于哪些基团；伯、仲、叔、季碳原子各有多少等等。

4.1.1.5 ^{13}C核的弛豫时间（T_1）较长

^{13}C核的弛豫时间（T_1）明显大于质子的弛豫时间。通常质子的T_1在0.1～1 s之间，而^{13}C核的T_1则常在0.1～100 s之间，且与^{13}C核所处的化学环境密切相关。所以，对^{13}C核的T_1进行测定分析，可获得碳核在分子内的结构环境信息，帮助决定^{13}C信号的归属。

4.1.1.6 谱峰强度不与碳原子数成正比

体系只有处在平衡状态时，即符合Boltzmann分布时，NMR峰的强度才与产生该峰的共振核数目成正比。^{1}H-NMR谱中，由于质子的弛豫时间（t）小，通常是在平衡条件下进行观测，故共振峰的强度正比于产生该峰的质子数，可用于定量。而^{13}C核的弛豫时间较^{1}H的长，^{13}C共振峰通常都是在非平衡条件下进行观测，并且各种不同基团上的碳原子的弛豫时间不同，因而碳核的谱峰强度常常不与碳核数成正比。

季碳核的T_1最大，最易偏离平衡分布，信号最弱。而T_1较小的CH_2碳核的能级分布较接近平衡状态，相应的共振信号较强。所以，^{13}C核信号强度顺序与弛豫时间（T_1）相反：$CH_2 \geqslant CH \geqslant CH_3 > C$。羰基（除醛基）碳、腈基碳、不连质子的烯或炔碳核和其他季碳核，它们的信号强度均较弱，在碳谱中易于识别。

4.1.1.7 NOE增益

为了消除^{13}C-^{1}H偶合裂分所致的复杂多重峰，通常都是在质子宽带去偶或偏共振去

偶的条件下测定^{13}C-NMR 谱。因而,这种质子去偶的碳谱峰都有 NOE 增益。

4.1.1.8 **溶剂峰**

测定碳谱时,也常用氘代溶剂,如 $CDCl_3$,CD_3SOCD_3 等。虽然溶液中含有大量的溶剂,但是溶剂峰强度一般都很小。这是由于:①溶剂小分子快速旋转,不能产生有效的 D-D弛豫;②^{13}C 核受 D 核的偶合裂分为$(2n+1)$多重峰;(3)溶剂碳原子上的质子被氘代,^{1}H 去偶时不产生 NOE 增益。

图 4.1 和图 4.2 是化合物 1 的氢谱和常规(全去偶)碳谱。由图 4.1 可见大量谱峰重叠,难以分析;而常规碳谱得到了 27 条谱线。

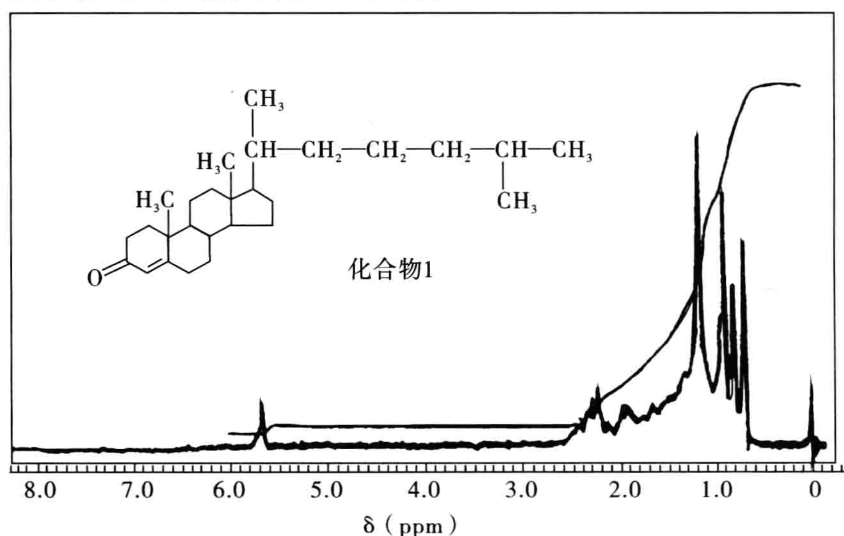


图 4.1 化合物 1 的^{1}H-NMR 谱

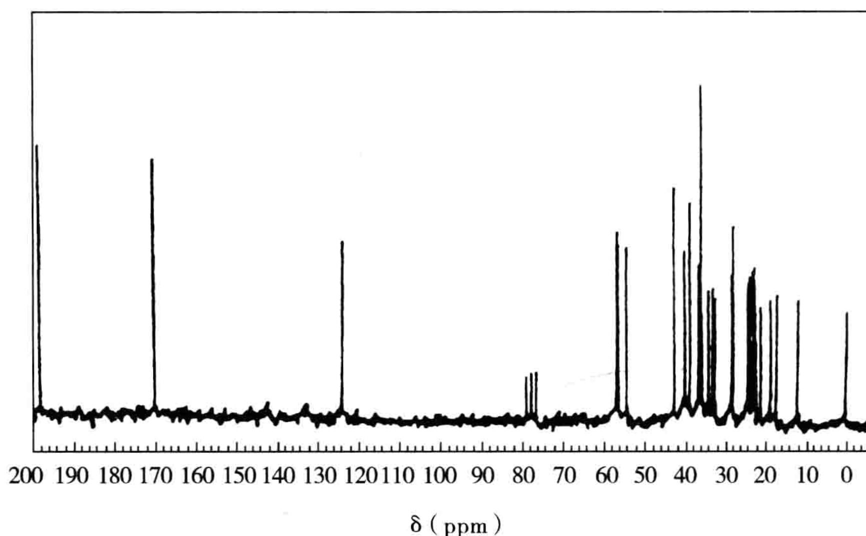


图 4.2 化合物 1 的^{13}C-NMR 谱

4.1.2 实验技术

^{13}C-NMR 谱测定时,主要使用了两种实验技术:脉冲傅立叶变换技术和异核双共振技术。

4.1.2.1 脉冲傅立叶变换技术

早期的核磁共振光谱仪是连续波扫描核磁共振光谱仪(continuous wave NMR,CW-NMR)。其不足之处是使用单频发射和接收,单位时间内获得的信息量很少,一次扫描时间通常需要 4 ~8 分钟。^{13}C-NMR 信号强度低,一次 CW-NMR 信号常被噪声淹没,常需利用信号累加平均技术(CAT)进行长时间的信号累加。N 次累加后,信号增强 N 倍,而噪声是随机变化的,N 次累加所得的噪声仅增加 $N^{1/2}$ 倍,从而使信噪比提高 $N^{1/2}$ 倍。CW-NMR测定^{13}C-NMR 谱时,需累加数千次才能得到一张满意的图谱,测定时间达几十小时,严重影响了^{13}C-NMR 谱的实际应用。

20 世纪 70 年代后,由于 PFT 技术的应用实现了费尔吉它(Fellgett)效益,即用多频发射和接收(用单脉冲激发,使所有碳核同时共振,并测定它们的自由感应衰减信号 free induction decay,FID),这种 PFT-NMR 测定方法与用单频发射和接收的 CW-NMR 测定相比,^{13}C-NMR谱测定的时间大大缩短,使得^{13}C-NMR 谱法成为各种有机化合物分子结构测定的常规方法。

4.1.2.2 异核双共振技术

^{13}C 核的天然丰度(1.1%)低,分子中相邻碳同时为^{13}C 核的几率极小,这避免了在^{13}C-NMR谱中$^{13}C-^{13}C$ 的偶合裂分。但由于大量$^{13}C-^{1}H$ 偶合的存在,所得的^{13}C-NMR 谱因裂分峰的交叉重叠变得十分复杂。所以,在^{13}C-NMR 谱测定中,常采用异核双共振的质子去偶技术使图谱简化。这些质子去偶技术有:质子宽带去偶、偏共振去偶、选择性去偶和门控去偶等。

(1) 质子宽带去偶(broad band proton decoupling)　这是测定碳谱时最常使用的去偶方式。在测定^{13}C-NMR 谱时,使用一高功率的能够覆盖全部质子共振频率的去偶射频磁场(H_2)($2 \sim 20\times10^{-5}$ T,1 ~10 W),使样品中全部 H 同时发生共振饱和,从而消除了全部的$^{13}C-^{1}H$ 偶合裂分。这种质子去偶的^{13}C-NMR 谱由一个个分辨很好的单峰组成,每个不等价的碳都只出现一个共振峰,称为质子宽带去偶碳谱。图 4.3 是化合物 2 的宽带去偶图。

宽带去偶又称为噪声去偶。在宽带去偶碳谱中,可以直接测得各碳核的化学位移值。又由于 NOE 效应,除季碳以外的信号都得到加强。所以,宽带去偶碳谱具有信号分离度好、强度高的优点,常用于确定分子中不等价碳的数目,以及测定各碳的化学位移值。但是,宽带去偶消除了全部的$^{13}C-^{1}H$ 偶合,同时也失去了$^{13}C-^{1}H$ 关联的结构信息,因而不能区别伯、仲、叔碳。

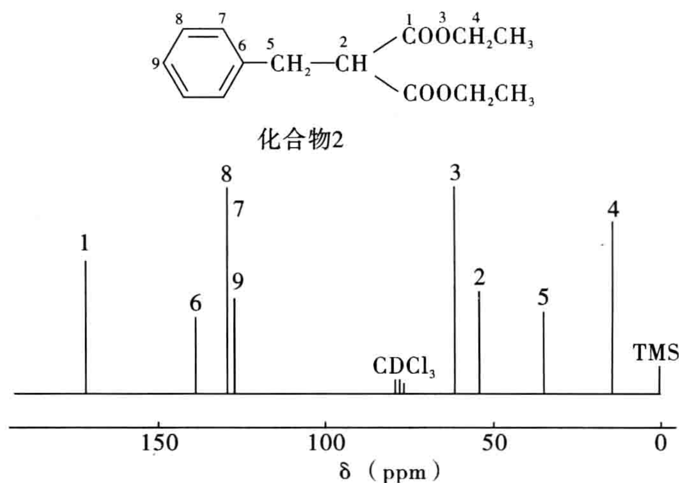


图 4.3 化合物 2 的宽带去偶图

若用一较低功率的质子宽带去偶射频磁场(H_2)(约为高功率场的十分之一)干扰全部质子的共振,则由于质子高低自旋能态的交换具有中等速度,从而使所有与质子直接相连的碳核的裂分信号被加宽而淹没于基线噪声中,而不受质子偶合的季碳仍表现为尖的单峰。因此,利用低功率质子宽带去偶,可以识别各种季碳信号。如图 4.4 所示。

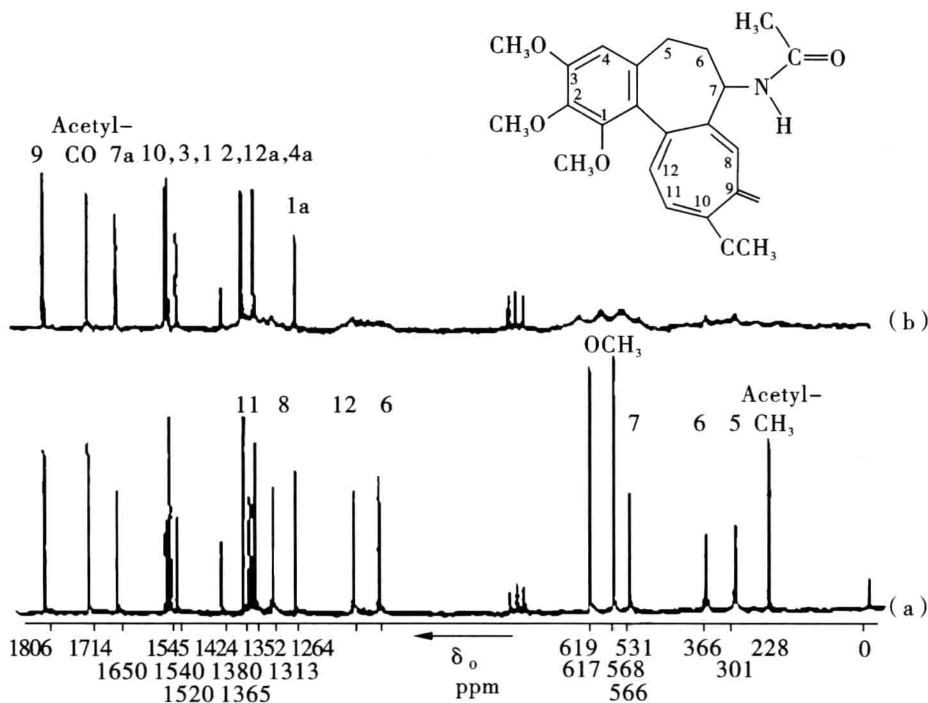


图 4.4 秋水仙碱的质子去偶^{13}C-NMR 谱(20 MHz,150 mg/mlCDCl$_3$,200 次累加)

(a)4 ppm 处^{1}H 高功率噪声去偶;(b)14 ppm 处^{1}H 低功率噪声去偶

(2) 质子偏共振去偶(proton off-resonance decoupling)　宽带去偶的图谱简单、清晰,但缺乏有关碳原子的级数(即碳原子上相连的氢原子的数目)的信息,而知道未知物分子中有几个伯碳(CH_3—)、仲碳(CH_2—)、叔碳(CH—)和季碳(C),对推测未知物结构是很重要的。

若使去偶射频磁场中心稍微偏离质子的共振频率,就可得到$^{13}C-^{1}H$不完全去偶。这时,$^{13}C-^{1}H$远程偶合完全消失,这就是偏共振去偶。质子偏共振去偶碳谱可得到$^{13}C-^{1}H$关联的结构信息。^{13}C残留多重峰与直接相连的质子数有关,符合(n+1)规则,可用来鉴别CH_3(q)、CH_2(t)、CH(d)和C(s),还可以求得分子结构中与碳直接相连的质子数,不与C直接相连的质子(如OH、NH_2及SH等基团上的质子)不能确定。图4.5是化合物2的偏共振去偶碳谱图。

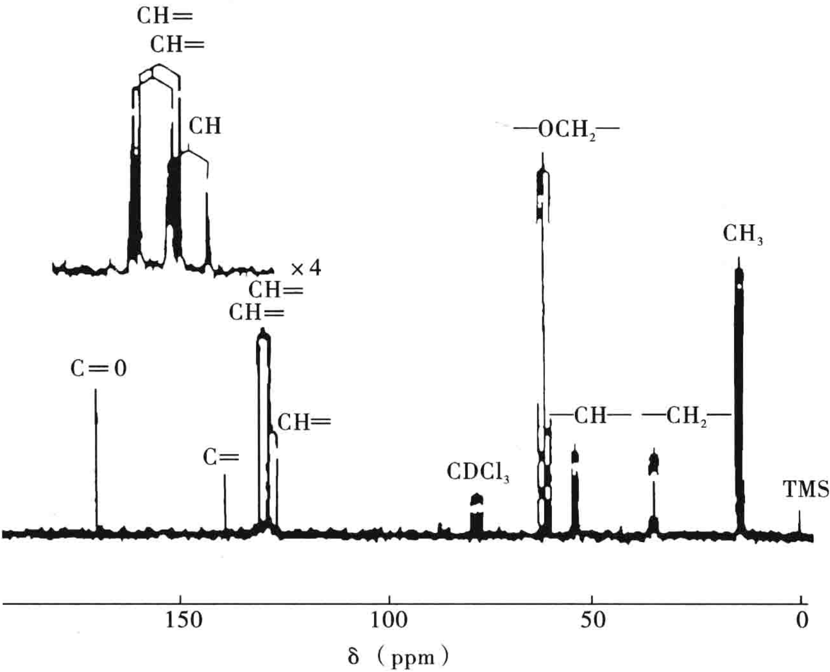


图4.5　化合物2的偏共振去偶碳谱图

偏共振去偶的频率可以选在氢谱的高场一侧,也可以选在氢谱的低场一侧,具体选在哪一侧取决于碳谱中哪一侧谱线较多。偏共振去偶的峰组内侧峰较高,外侧峰较低,不完全符合(n+1)规则所示的峰形。

偏共振去偶亦有NOE增强。但需注意,当与碳相连的质子在^{1}H-NMR谱中为一级偶合时,质子偏共振去偶碳谱峰均为清晰的残留多重峰。若碳上的质子为高级偶合,则偏共振去偶碳谱峰常出现加宽、增多或虚假偶合等复杂的情形。如CH_AH_B的偏共振去偶^{13}C信号有时为不清晰的三重峰。

图4.6为丁香酚的偏共振去偶^{13}C-NMR谱,可见,随去偶照射的偏置不同残留多重峰的裂距有明显改变。

(3)选择性去偶(selective proton decoupling)　化合物的^{1}H谱为一级偶合时,若用单

一频率准确地照射所选定的某质子的共振频率，则在^{13}C谱中可观测到与它偶合的碳信号的变化，这就是选择性去偶。选择性去偶是偏共振去偶的特例。当调节去偶频率ν_2正好等于某种氢的共振频率，与该种氢相连的碳原子被完全去偶，产生一单峰，其他碳原子则被偏共振去偶。在质子归属已确定的情况下，由此可得到碳信号的归属。当氢谱、碳谱的指认都未完成时，通过选择性去偶可以找到氢谱中的峰组和碳谱中的峰组之间的对应关系。图 4.7 是化合物 2 的选择性去偶谱。

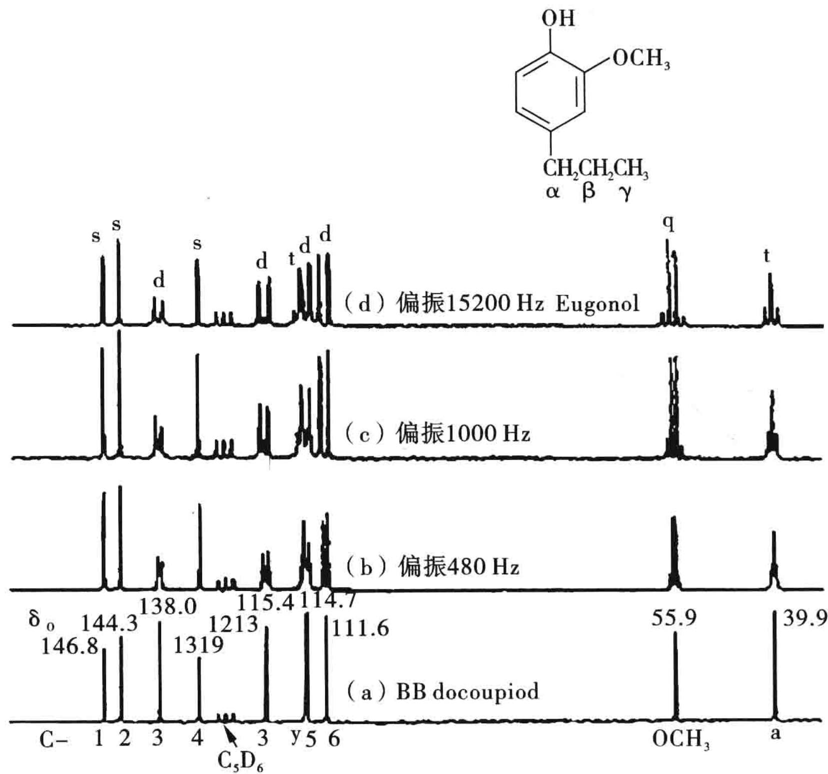


图 4.6 丁香酚的偏共振去偶^{13}C-NMR 谱(20 MHz, C_6D_6)

(a)质子宽带去偶谱;(b)～(d)80 MHz 不同偏置(相对于 TMS)的偏共振去偶谱

($Hz = 2.6\times10^{-4}$ T)

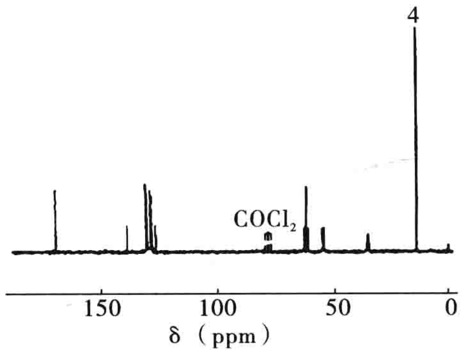


图 4.7 化合物 2 的选择性去偶谱

图 4.8 是尼古丁(nicotine)的选择性质子去偶^{13}C-NMR 谱。在其噪声去偶及偏共振去偶碳谱中,很难确定其吡啶环和四氢吡咯环上所有碳信号的归属。但是,在对其^{1}H-NMR谱中各已知质子信号依次选择性照射去偶的同时测定^{13}C-NMR 谱,即可确定碳谱中所有共振信号的归属。

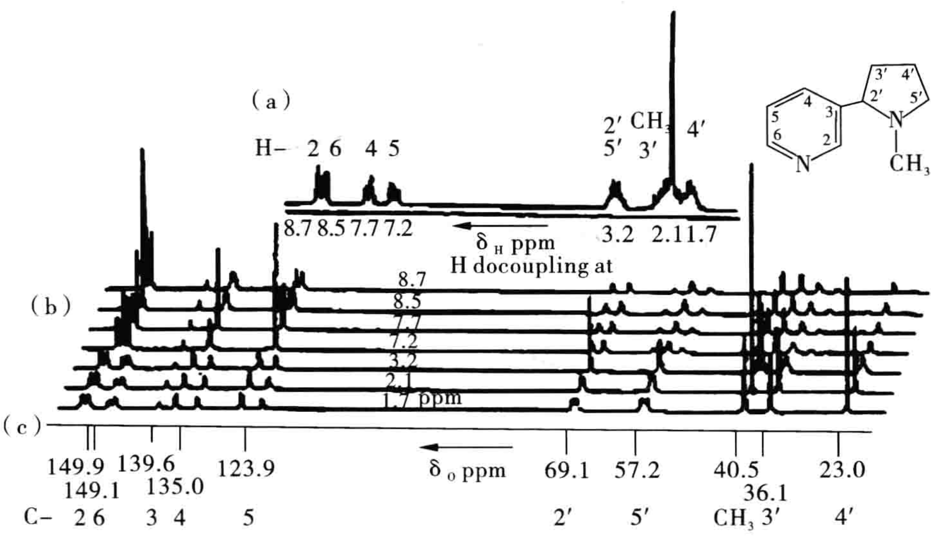


图 4.8　尼古丁的选择性质子去偶^{13}C-NMR 谱(20 MHz,D_3CCOCD_3)

(a)^{1}H PFT-NMR(80MHz,D_3CCOCD_3);(b)选择性质子去偶^{13}C-NMR 谱;

(c) 噪声去偶^{13}C-NMR 谱

(4) 门控去偶(gated decoupling)和反门控去偶(inverse gated decoupling)　在傅立叶核磁共振仪中有发射门(用于控制射频 ν_1 的发射时间)和接受门(用于控制接受器的工作时间)。质子去偶随着去偶射频场的打开而立即开始、关闭而即刻停止。而由去偶所引起的共振信号的 NOE 增益,却是与偶极-偶极弛豫相关的过程,在去偶照射开始或关闭后,随时间的增加分别呈指数增长或衰减。因此,利用脉冲去偶技术,既可测得具有 NOE 增益的质子偶合^{13}C-NMR 谱(gated decoupling—NOE enhanced coupled ^{13}C-NMR spectra)亦称门控去偶谱;又可测得没有 NOE 增益的质子去偶^{13}C-NMR 谱(inverse gated decoupling-NOE suppressed proton-decoupled ^{13}C-NMR spectra),亦称反门控去偶谱。

1)门控去偶　不去偶^{13}C-NMR 谱,由于偶合裂分以及缺乏 NOE 增益,信号强度很弱。应用门控去偶技术,即在^{13}C 激发射频脉冲作用间隔期间,开启质子去偶器(H_2),而在^{13}C 激发射频脉冲作用及^{13}C 的信号采集期间关闭质子去偶器,可观察细微裂分及偶合常数,测得具有 NOE 增益的偶合^{13}C-NMR 谱。但与不去偶^{13}C 谱相比,信噪比最大可提高 2 倍。见图4.9。

2)反门控去偶　分子中各个碳的 NOE 增益及弛豫时间各不相同,因而质子宽带去偶^{13}C-NMR 谱中各碳的谱峰强度与碳核数目不成比例。应用反门控去偶技术,即只在信号采集期间开启质子去偶器(H_2),则可获得没有 NOE 增益的质子去偶^{13}C-NMR 谱。如图 4.10 所示。

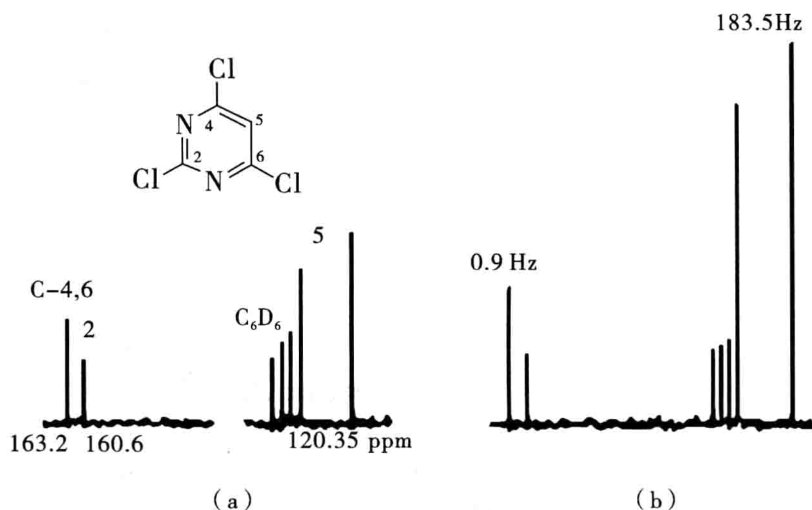


图 4.9　2,4,6-三氯嘧啶的 NOE 增益偶合^{13}C-NMR 谱(20 MHz,75% (V/V),C_6D_6)

(a)不去偶^{13}C 谱(激发脉冲间隔时间 10 s, 50 次累加);

(b)门控去偶^{13}C 谱(激发脉冲间隔时间 10 s, 50 次累加)

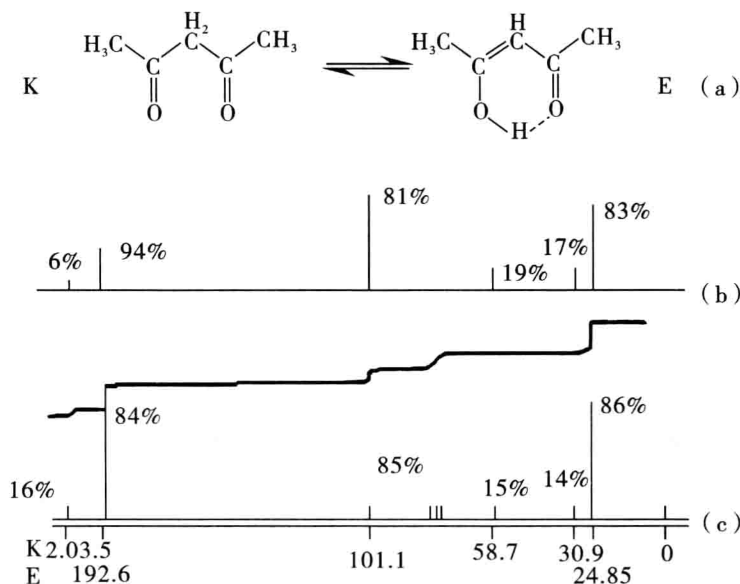


图 4.10　乙酰丙酮的没有 NOE 增益质子去偶^{13}C 谱(20 MHz, 50% (V/V) $CDCl_3$)

(a)图为乙酰丙酮的互变异构体;(b)图为其质子宽带去偶^{13}C 谱(无延迟时间,200 次累加);(c)图为其反门控去偶^{13}C 谱(激发脉冲间隔 60 秒, 200 次累加);分析表明在氯仿中 85% 的乙酰丙酮为烯醇式结构

并且通过^{13}C 激发脉冲间的长时间间隔,碳核的弛豫速率对信号强度的影响也得到了抑制。因而这种质子去偶的^{13}C-NMR 谱中的谱峰强度基本上与对应碳核的数目成正比,可用于定量分析。但必须注意,这个方法是以牺牲灵敏度为代价的。

4.2 化学位移

在早期的碳谱研究中，化学位移的表示方法各不相同，有的用二硫化碳、也有的用苯作参比标准。现在与^{1}H-NMR 谱相同，均以 TMS 为标准。与氢原子不同，碳原子构成了有机化合物的骨架，因此分子结构的变化在碳谱中可得到较好地反映。以烷基为例，氢谱中 δ 的变化范围大约只有 3，而碳谱中可达 80 ~ 90；以取代苯环为例，氢谱中 δ 的变化范围大约只有 1.5，而碳谱中可达 60。

4.2.1 影响化学位移的因素

4.2.1.1 碳原子的杂化类型

碳核的化学位移 δ（以 TMS 为内标）值范围，在很大程度上取决于碳的杂化类型。sp^3 碳在最高场，其次为 sp 碳，sp^2 在最低场。这显然是由于对应价键的平均电子激发能不同所致。

$CH_3—CH_3$	δ_C 5.7	sp^3	δ_C<50
CH≡CH	δ_C 71.9	sp	δ_C = 70 ~ 100
$CH_2═CH_2$	δ_C123.3	sp^2	δ_C = 100 ~ 160
$H_2C═O$	δ_C197.0	sp^2	δ_C = 160 ~ 210

可见，不同杂化类型碳核的化学位移大小顺序与其相连质子的化学位移大小顺序是平行的。

4.2.1.2 诱导效应

对脂肪族链状烷基的碳原子来说，取代基的电负性是影响其 δ 的主要因素。电负性基团的取代对 α-碳原子产生明显的低场位移，对 β-碳原子亦稍有低场位移作用。当脂肪链的碳原子不连杂原子时，一般情况下 δ 在 55 以内，当连杂原子时，δ 值可达80或更大。电负性取代基使相邻碳化学位移 δ 增加，增加的大小随相隔键数的增多而减弱，见表 4.2。

表 4.2 正构烷烃中末端氢被电负性取代基取代后^{13}C 化学位移的变化值（ppm）

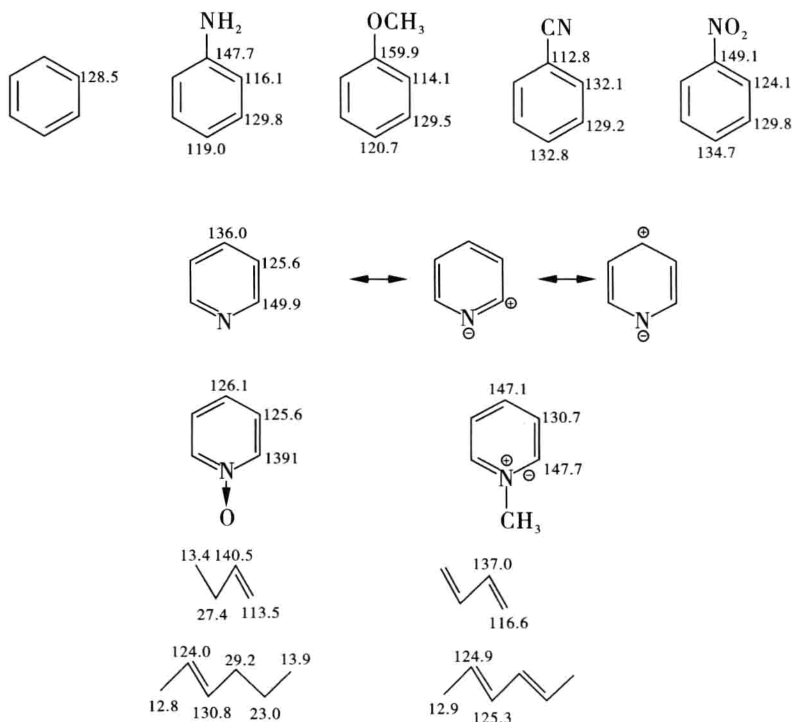
电负性	取代基	α-	β-	γ-
	X	CH_2	CH_2	CH_2···
2.1	H	0	0	0
2.5	CH_3	+9	+10	−2
2.5	SH	+11	+12	−6
3.0	NH_2	+29	+11	−5
3.0	Cl	+31	+11	−4
4.0	F	+68	+9	−4

由表可以看出，不同取代基对 β 碳的影响差别不大，对 γ 碳的影响都使其向高场位移。这表明，除了取代基的诱导效应外，还有其他因素影响碳核的化学位移。这是由于电负性基团的诱导效应，使碳原子 2p 轨道电子云密度减小所致。诱导效应对直接相连碳的影响最大，即 α 效应。例如，由于碳原子的电负性比氢原子的大，所以，尽管烷基为给电子基团，但是，在烷烃化合物中，烷基取代越多的碳原子，其 δ_C 反而越向低场位移。

R：	CH_3R	CH_2R_2	CHR_3	CR_4
δ(ppm)：	5.7	15.4	24.3	31.4

4.2.1.3 共轭效应

共轭效应对 π 体系中电子云分布有很大影响，从而影响碳的化学位移。取代苯环中，供电子基团取代能使其邻、对位碳的电子云密度增加，对应碳的化学位移 δ 值减小；而吸电子基团取代则使其邻、对位碳的电子云密度减小，对应碳的化学位移 δ 值增加。取代基对其间位碳的电子云密度的影响不大，故间位碳化学位移 δ 值的变化较小。例如：



4.2.1.4 取代基对 γ 碳的空间效应

各种基团的取代均使 γ 碳原子的共振稍移向高场，这种现象可用空间效应来解释。取代基和空间位置很靠近的碳原子上的氢之间存在 Van der Waals 力作用，使相关 C—H 键的 σ 价电子移向碳原子，从而使碳核所受的屏蔽增加，化学位移 δ 值减小，称为空间效应。取代基对其 γ 碳的空间效应，使 γ 碳的共振峰向高场位移常称为 γ 效应。

4.2.1.5 超共轭效应

周期表中第二周期杂原子(N、O、F)的取代,使碳原子的高场位移比烷基取代更明显。因此有人提出了超共轭效应:C—X 键短(X 表示上述杂原子),杂原子的孤电子对与 C_α的 π 电子部分重叠,最后导致 C_γ的电子密度有所增加。

4.2.1.6 电场效应

与氨基相邻近的碳核在氨基成盐(质子化)后共振向高场位移,这个现象无法用诱导效应进行解释。这种变化是由于氨基在质子化后可在一定的部位产生局部电场,并由此引起邻近 C—H σ 键的极化,使对应碳核外的电子云密度增加,致使化学位移减小。带电基团的局部电场作用,称为电场效应。

α 碳由于诱导效应(向低场位移)和电场效应(向高场位移)的作用相互抵消,因而化学位移变化不大。β 碳向高场位移显著。一般情况下基团质子化后,其 α 和 β 碳约向高场位移 0.15 ~4,γ 和 δ 碳的位移通常小于 1。

又如在硝基苯中,硝基为强的吸电子取代基,理论上应使其邻位碳的电子云密度减小而 δ 值增加,但实际测得邻位碳的化学位移比间位碳的还小,表明邻位碳受到更强的屏蔽。显然,这不是由于诱导及共轭效应所致,而是由于硝基在分子内部形成的电场作用所致。硝基的电场使其邻位 C—H σ 键电子云向碳核靠近,所受的屏蔽效应增加抵消了吸电子的共轭效应,对应碳核的共振峰向高场位移。而硝基苯中邻位的质子却是由于这种电场的作用,质子共振显著地向低场位移。

4.2.1.7 分子内氢键作用

分子内氢键可使羰基碳有较强地正碳化,而表现出去屏蔽作用。如水杨醛等化合物有较强的分子内氢键,羰基碳 δ 值显著增加。

综上所述,^{13}C 化学位移受多种因素的综合影响。取代基影响^{13}C 化学位移的主要特点是取代基对化学位移的贡献具有加和性。因此,在^{13}C-NMR 光谱解析及结构测定中,可利用一些经验规则对化合物中不同化学环境碳的化学位移进行计算预测。尤其是脂肪族开链烷烃,取代基的存在分别对其 α-、β-、γ-及 δ-位碳的化学位移产生加和性影响。

α-碳化学位移变动主要是由诱导效应产生,因此,取代基的电负性决定了 α-位碳位移变动的大小。β-碳位移变动不仅受诱导效应的作用,而且受取代基在分子内的电场效应等多种因素的影响。与 α-及 β-碳所受影响不同,γ-碳的化学位移变动主要是由于取代基与其 γ-碳原子上相连氢之间的 Van der Waals 力作用(效应)的结果。不饱和碳的^{13}C 化学位移较易解析、预测,这是因为它们主要取决于局部 π 电子云密度。当然,其他因素常常也起重要作用。

4.2.2 常见各类化合物的化学位移

常见各类有机化合物官能团的^{13}C 化学位移 δ 值(以 TMS 为标准),均有一定的特征范围,如表 4.3 所示。

表 4.3 各类有机化合物官能团的^{13}C化学位移 δ 值(ppm)

类型/化合物	δ_C	类型/化合物	δ_C
烷烃		不饱和烃	
环丙烷	0 ~ 8	炔	75 ~ 95
环烷烃	5 ~ 25	烯	100 ~ 143
RCH_3	5 ~ 25	芳环	110 ~ 133
R_2CH_2	22 ~ 45	羰基	
R_3CH	30 ~ 58	RCOOR	160 ~ 177
R_4C	28 ~ 50	RCONHR	158 ~ 180
卤代烷		RCOOH	160 ~ 185
CH_3X	5 ~ 25	RCHO	185 ~ 205
RCH_2X	5 ~ 38	RCOR	190 ~ 220
R_2CHX	30 ~ 62	其他	
R_3CX	35 ~ 75	$RC\equiv N$	110 ~ 130
胺		Ar-X	120 ~ 160
CH_3NH_2	10 ~ 45	Ar-O	130 ~ 160
RCH_2NH_2	45 ~ 55	Ar-N	130 ~ 150
R_2CHNH_2	50 ~ 70	Ar-P	120 ~ 130
R_3CNH_2	60 ~ 75	RCH_2S	22 ~ 42
醚		RCH_2P	10 ~ 25
CH_3OR	45 ~ 60		
RCH_2OR	42 ~ 70		
R_2CHOR	65 ~ 77		

4.2.2.1 开链烷烃的^{13}C化学位移

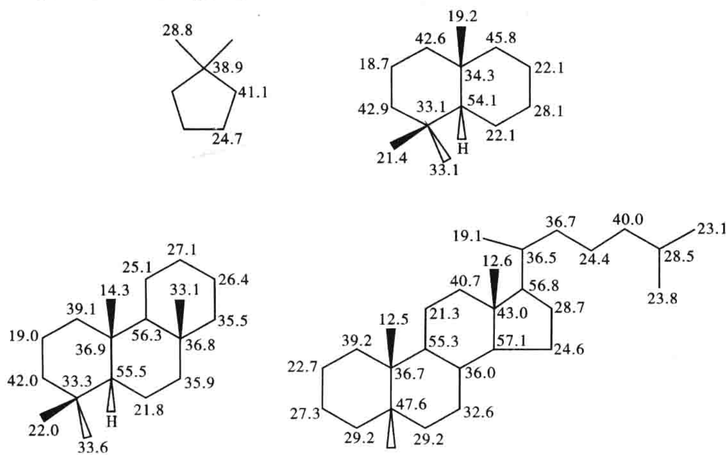
sp^3杂化的开链烷碳的化学位移 δ 值一般都小于 50。

4.2.2.2 环烷烃的^{13}C化学位移

除环丙烷外,环烷烃碳的化学位移受环的大小影响不明显。环丙烷碳与其他环烷碳相比受到异常强的屏蔽作用,其化学位移与甲烷碳的相近。这种异常屏蔽是由于三元环的张力及价电子环流作用所致。其他环烷碳的化学位移在 δ 20 ~ 30 之间。一般比相应直链烃中心碳的化学位移小 δ 3 ~ 5。

六元环烷结构最为常见。环已烷上的取代基使其 α 和 β 位环碳去屏蔽,而由于空间效应 γ 位环碳所受屏蔽增加。并且,竖键取代通常使其 α、β 及 γ 位环碳的化学位移 δ 值比对应横键取代的 δ 值要小。

下面是某些脂环烷烃的 δ_C 数据:



4.2.2.3 烯碳的化学位移

(1)烯碳的 δ 值　烯碳的化学位移较大,δ_C 值在 80 ~ 160 范围。烯碳的化学位移随烷基取代的增多而增大:

$$\delta_{=CR_2} > \delta_{=CHR} > \delta_{=CH_2}$$

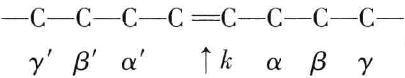
末端烯碳的化学位移比连有烷基烯碳的要小 10 ~ 40。由于取代基的空间效应,顺式烯碳的化学位移比相应反式烯碳的略小。因此,利用^{13}C-NMR 谱也可区分烯烃的构型异构体。

(2)取代烯碳 δ_C 值近似计算　烯烃双键碳原子或取代烯烃双键碳原子的 δ 值,可按取代基引起的 δ 值增量的加和算出。有两个计算公式,各有其相应的计算参数。

公式①为:

$$\delta_C(k) = 123.3 + \sum_i Z_{k_i}(R_i) + \sum_i Z_{k_i'}(R_i') + S$$

式中,$\delta_C(k)$ 为所讨论的双键碳原子的 δ 值,该碳原子和取代基的相互位置的标注为:



123.3 为乙烯碳原子的 δ 值;

$Z_{\kappa i}$ 为 R_i 取代基对 κ 位碳原子 δ 值的增量;

$Z_{\kappa i'}$ 为 R_i 取代基(位于所讨论的双键碳原子的另一侧)对 κ 位碳原子 δ 值的增量;

S 为校正项,它的数值决定于双键上取代基的相互位置。

立体较正值:

对于每对顺式 α,α′-取代:-1.1

对于一对同碳 α,α-取代:-4.8

对于一对同碳 α′,α′-取代:+2.5

如果一个或多个 β-取代：+2.3

用于上式的经验参数由表 4.4 给出。

表 4.4　计算烯衍生物双键碳原子 δ_C 的经验参数

R_i	C—C—C═C—C—C—C					
	$Z_{\gamma'}$	$Z_{\beta'}$	$Z_{\alpha'}$	Z_{α}	Z_{β}	Z_{γ}
—C<	1.5	-1.8	-7.9	10.6	7.2	-1.5
—C_5H_6			-11	12		
—$C(CH_3)_3$			-14	25		
—Cl		2	-6	3	-1	
—Br		2	-1	-8	0	
—OH		-1	—	—		
—OR		-1	-39	29		
—$OCOCH_3$			-27	18		
—CHO			13	13		
—$OCCH_3$			6	15		
—COOH			9	4		
—COOR			7	6		

计算举例：

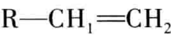
$$\mathrm{(CH_3)H_3C^5{-}HC^4{-}C^3H{=}C^2H{-}{}^1COOH}$$

C 原子	C-3	C-2
基准值	123.3	123.3
—COOH	9	4
—CH<	10.6	-7.9
—CH_3	14.4	-3.6
顺式 α,α′-取代	-1.1	-1.1
计算值	156.2	114.7
实测值	158.3	116.4

公式②：

$$\delta_C(k) = 123.3 + \sum_i Z_{k_i}(R_i)$$

$Z_{\kappa i}$为 R_i取代基对 κ 位碳原子（κ = 1，2）δ 值的增量。



用于上式的经验参数由表 4.5 给出。

表 4.5　计算烯衍生物双键碳原子 δ_C 的经验参数

取代基 R_i	Z_1	Z_2
—H	0.0	0.0
$—CH_3$	10.6	7.9
$—CH_2CH_3$	15.5	-9.7
$—CH_2CH_2CH_3$	14.0	-8.2
$—CH(CH_3)_2$	20.4	-11.5
$—CH_2CH_2CH_2CH_3$	14.6	-8.9
$—C(CH_3)_3$	25.3	-13.3
$—CH_2Cl$	10.2	-6.0
$—CH_2Br$	10.9	-4.5
$—CH_2I$	14.2	-4.0
$—CH_2OH$	14.2	-8.4
$—CH_2OCH_2CH_3$	12.3	-8.8
$—CH{=}CH_2$	13.6	-7.0
—Ph	12.5	-11.0
—F	24.9	-34.3
—Cl	2.6	6.1
—Br	-7.9	-1.4
—I	-38.1	7.0
$—OCH_3$	29.4	-38.9
$—OCH_2CH_3$	28.5	-39.8
$—OCH_2CH_2CH_2CH_3$	28.1	-40.4
$—OCOCH_3$	18.4	-26.7
$—N(CH_3)_2$	19.8	-10.6
—N-吡咯烷酮基	6.5	-29.2
$—NO_2$	22.3	-0.9
—NO	-3.9	-2.7
$—SCH_2—Ph$	18.5	-16.4

续表 4.5

取代基 R_i	Z_1	Z_2
$—SO_2CH=CH_2$	14.3	7.9
—CHO	13.1	12.7
$—COCH_3$	15.0	5.8
—COOH	4.2	8.9
$—COOCH_2CH_3$	6.3	7.0
—CN	-15.1	14.2
$—Si(CH_3)_3$	16.9	6.7
$—SiCl_3$	8.7	16.1

上述两种计算方法是相似的,无论采用哪一套参数计算烯烃衍生物双键碳原子 δ 值,都有误差较大的时候。当双键碳原子上有两个烷基取代时,该碳原子的 δ 计算值一般偏高。

4.2.2.3 芳香碳的化学位移

(1)苯环碳的 δ 值　芳环碳与芳质子不同,它实际上不受环电流所引起的各向异性屏蔽的影响。其化学位移 δ 值与烯碳的在同一范围之内:δ_C 90 ~ 180。苯的 δ 值为128.5。若苯环上的氢被其他基团取代时,被取代的 C_1 碳原子 δ 值有明显变化,最大幅度可达35;邻、对位碳原子 δ 值也可能有较大变化,其变化幅度可达16.5;间位碳原子 δ 值几乎不改变。芳香碳的化学位移主要由取代基的诱导及共轭效应所决定。与取代基直接相连的芳碳还受重原子效应(—Br、—I)的影响。

(2)取代苯环碳原子 δ 值的近似计算　取代苯环碳原子 δ 值的近似计算公式如下:

$$\delta_C(k) = 128.5 + \sum_i Z_{k_i}(R_i)$$

式中参数如表4.6所示。

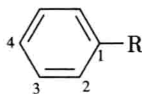


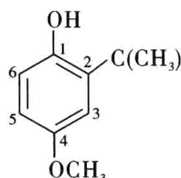
表 4.6　计算取代苯环碳原子 δ_C 的经验参数

取代基 R_i	$Z_{同}$	$Z_{邻}$	$Z_{间}$	$Z_{对}$
—H	0.0	0.0	0.0	0.0
$—CH_3$	9.3	0.6	0.0	-3.1
$—CH_2CH_3$	15.7	-0.6	-0.1	-2.8
$—CH(CH_3)_2$	20.1	2.0	0.0	-2.5

续表 4.6

取代基 R_i	$Z_{同}$	$Z_{邻}$	$Z_{间}$	$Z_{对}$
$—CH_2CH_2CH_2CH_3$	14.2	-2.0	-0.2	-2.8
$—C(CH_3)_3$	22.1	-3.4	-0.4	-3.1
$—\bigtriangledown$	15.1	-3.3	-0.6	3.6
$—CH_2—Ph$	12.6	-0.1	0.4	-2.5
$—CH_2Cl$	9.1	0.0	0.2	-0.2
$—CH_2Br$	9.2	0.1	0.4	-0.3
$—CF_3$	2.6	-3.1	0.4	3.4
$—CH_2OH$	13.0	-1.4	0.0	-1.2
$—\bigtriangledown_{O}$	9.2	-3.1	-0.1	-0.5
$—CH_2NH_2$	14.9	-1.6	-0.2	-2.0
$—CH_2CN$	1.6	-0.7	0.5	0.7
$—CH{=}CH_2$	7.6	1.8	-1.8	-3.5
$—C{\equiv}CH$	6.1	3.8	0.4	-0.2
—Ph	13.0	-1.1	0.5	-1.0
—F	35.1	-14.3	0.9	-4.4
—Cl	6.4	0.2	1.0	-2.0
—Br	-5.4	3.3	2.2	-1.0
—I	-32.3	9.9	2.6	-0.4
$—SO_3H$	15.0	-2.2	1.3	3.8
—CHO	9.0	1.2	1.2	6.0
$—COCH_3$	9.3	0.2	0.2	4.2
—COOH	2.4	1.6	-0.1	4.8
$—COO^-$	7.6	0.8	0.0	2.8
$—COOCH_3$	2.1	1.2	0.0	4.4
$—CONH_2$	5.4	-0.3	-0.9	5.0
—COCl	4.6	2.9	0.6	7.0
—OH	26.9	12.7	1.4	-7.3
$—O^-$	39.6	-8.2	1.9	-13.6
$—OCH_3$	30.2	-14.7	0.9	-8.1
—O—Ph	29.1	-9.5	0.3	-5.3
$—OCOCH_3$	23.0	-6.4	1.3	-2.3
$—NH_2$	19.2	-12.4	1.3	-9.5

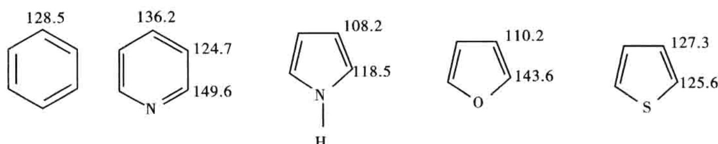
例：



	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
δ(苯)	128.5	128.5	128.5	128.5	128.5	128.5
Z(OH)	26.9	-12.7	1.4	-7.3	1.4	-12.7
Z[C(CH$_3$)$_3$]	-3.4	22.1	-3.4	-0.4	-3.1	-0.4
Z(OCH$_3$)	-8.1	0.9	-14.7	30.2	-14.7	0.9
计算值(ppm)	143.9	138.8	111.8	151.0	112.1	116.3
实测值(ppm)	147.7	136.9	110.2	152.3	113.5	116.2

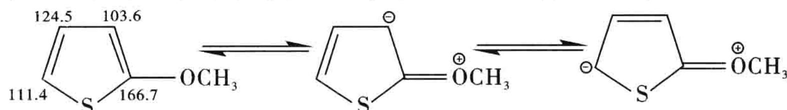
* 溶剂：$CDCl_3$

(3)芳杂环碳原子的化学位移　未取代芳杂环化合物的^{13}C 化学位移δ值在 105 ~ 170。环中各碳的化学位移与杂环π电子的贫(六元环)富(五元环)及杂原子的特性有关。

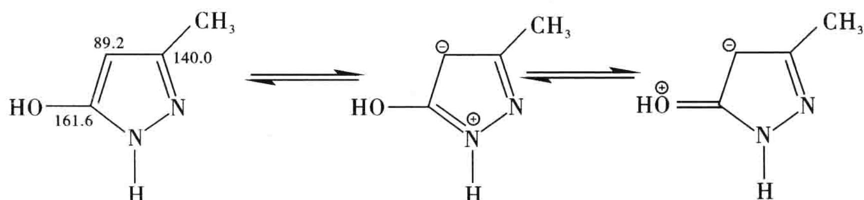


芳杂环具有取代烯的许多定性特点，而杂原子的作用却不如在烯烃中的那样明显。呋喃的α和β碳化学位移相差约 33，α碳去屏蔽而β碳屏蔽增加。噻吩的α和β碳的化学位移几乎相同，从而与硫取代烯烃类似。

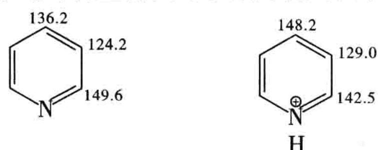
和取代苯相似，取代芳杂环中与取代基相连碳的化学位移主要受诱导效应的影响，而取代基邻位及对位碳的化学位移则主要受共轭效应的作用。例如：



取代基的协同效应则会引起异常的屏蔽或去屏蔽效应。例如：



芳氮杂环化合物的化学位移,有些情况下受介质条件的影响也十分显著。例如:



常见五元芳杂环化合物的^{13}C 化学位移 δ 值见表 4.7。

表 4.7　五元杂环化合物的^{13}C 化学位移 δ 值(ppm)

O 110.2 143.6

S 127.3 125.6

N-H 108.2 118.5

N-CH_3 107.6 121.1 CH_3 35.2

N-H N-H 103.2 108.7 116.7 126.4

O N 125.4 138.1 150.6

O N 125.4 150.0 138.1

S N 143.3 119.6 153.6

S N 123.4 157.0 147.8

S N 123.4 157.0 147.8

N N-H 121.9 129.1 135.4

N N-H 105.8 134.6 134.6

N N-CH_3 129.6 120.3 138.3

N $N^{\ominus}$ 120.0 134.6

$\overset{\oplus}{N}$H N-H 126.7 145.1

N N-CH_3 105.4 139.0 129.8 CH_3 38.2

N N N-H 147.4 147.4

N N N-CH_3 150.7 150.7

六元芳杂环化合物中,对吡啶衍生物研究得较多,取代吡啶环碳的化学位移也有一些经验参数进行计算预测,此处略。

4.2.2.4 醇类化合物碳的化学位移

与相应烷烃相比，羟基取代使 α 碳化学位移增加 35 ~ 52，β 碳化学位移增加 5 ~ 12，γ 碳化学位移减小 0 ~ 6，离羟基更远的碳所受影响很小(位移变化<1)。

醇羟基乙酰化使羟基 α 碳去屏蔽，伯、仲、叔醇 α 碳的 δ 值分别增加约 2、3 和 10，乙酰化使 β 碳屏蔽增加，化学位移减小 3 ~ 4；而 γ 及 δ 碳的化学位移受乙酰化的影响甚微。这种乙酰化位移有助于谱峰的解析及醇类的识别。

4.2.2.5 羰基碳的化学位移

在常见官能团中，羰基的碳原子由于其共振位置在最低场，因此很易被识别。羰基的平均电子激发能较低，因而羰基碳受到较强的顺磁性去屏蔽作用，其共振峰出现在碳核共振区域的最低场，化学位移 δ 值在 150 ~ 220 范围。

如羰基与杂原子(具有孤电子对的原子)或不饱和基团相连，羰基碳原子的电子短缺得以缓和，因此共振移向高场方向。由于上述原因，酮、醛共振位置在最低场，一般 $\delta_C>195$，酰氯、酰胺、酯、酸酐等相对酮、醛共振位置明显地移到高场方向，一般 $\delta_C<185$。各种羰基碳化学位移 δ 值的大小顺序为：

酮>醛>羧酸>羧酸衍生物(酰胺、酰氯、酸酐、酯)

α,β 不饱和酮、醛较饱和酮、醛的 δ_C 也减少，但不饱和键的高场位移作用较杂原子弱。

以上对碳谱化学位移的主要影响因素及几种常见官能团的化学位移进行了讨论。对比氢谱和碳谱的化学位移，可以发现它们有很多相似之处：醛基(氢)的共振位置在氢谱的低场区域，醛基及其他羰基化合物(碳)的共振位置也在碳谱的低场区域；反之，烷基的氢和碳分别都在氢谱及碳谱的高场区域出峰，电负性基团的取代都产生低场位移；烯基、苯环都在氢谱及碳谱的中间区域出峰。这种相似性对解析谱图，对偏共振去偶辐照位置的选取都有参考意义。当然，以上的相似性是粗略的。

常见有机化合物官能团中碳原子的化学位移见表 4.8。

表 4.8 有机化合物官能团中碳原子的化学位移

	官能团	δ_C(ppm)
>C=O	酮	225 ~ 175
	α,β 不饱和酮	175 ~ 210
	α 卤代酮	200 ~ 160
>C=O (H–C=O)	醛	205 ~ 175
	α,β 不饱和醛	195 ~ 175

续表 4.8

	官能团	δ_C(ppm)
	α卤代醛	190～170
—COOH	羧酸	185～160
—COCl	酰氯	182～165
—CONHR	酰胺	180～160
$(—CO)_2NR$	酰亚胺	180～165
—COOR	羧酸酯	175～155
$(—CO)_2O$	酸酐	175～150
$—(R_2N)_2CS$	硫脲	185～165
$(R_2N)_2CO$	脲	170～150
>C═NOH	肟	155～155
$(RO)_2CO$	碳酸酯	160～150
>C═H	甲亚胺	165～145
—$^{\oplus}$N═Cl$^{\ominus}$	异氰化物	150～130
—C═N	氰化物	130～120
—N—C≡N	异硫氰化物	140～120
—S—C≡N	硫氰化物	120～110
—N═C═O	异氰酸盐(酯)	135～115
—O—C═N	氰酸盐(酯)	120～105
—C≡C—	炔烃	100～70
>C—C<	烷烃	55～5
△	环丙烷	5～-5
>C—C<	C(季碳)	70～35
>C—O		85～70
>C—N		75～65

续表 4.8

	官能团	δ_C(ppm)
$\rangle$C—S		70 ~ 55
$\rangle$C—X	(卤素)	Cl 75 ~ 35
$\rangle$HC—C$\langle$	C(叔碳)	60 ~ 80
$\rangle$HC—O—		75 ~ 60
$\rangle$HC—N$\langle$		70 ~ 50
$\rangle$HC—S—		55 ~ 40
$\rangle$HC—X	卤素	Cl 65 ~ 30 I
—H_2C—C$\langle$	C(仲碳)	45 ~ 25
X—C(=)	杂芳环,α-C	155 ~ 135
$\rangle$C=C$\langle$	杂芳环	140 ~ 115
$\rangle$C=C$\langle$X	芳环 C(取代)	145 ~ 125
$\rangle$C=C	芳环	135 ~ 110
$\rangle$C=C$\langle$	烯烃	150 ~ 110
—CH_2—O—		70 ~ 40
—H_2C—N$\langle$		60 ~ 40
—CH_2—S—		45 ~ 25
—CH_2—X	卤素	Cl 45 ~ −10 I

续表 4.8

	官能团	δ_C(ppm)
$H_3C—C\lessgtr$	C(伯碳)	30 ~ -20
$H_3C—O—$		60 ~ 40
$H_2C—N\lessgtr$		45 ~ 20
$H_3C—S—$		30 ~ 10

4.3 偶合常数

^{13}C 与其他自旋核间的偶合作用也为结构的测定提供了重要信息。^{13}C-NMR 中主要有三种偶合：$^{13}C-^{1}H$，$^{13}C-^{13}C$，$^{13}C-X$（X 为除 ^{1}H 及 ^{13}C 外的 $I=1/2$ 的自旋核，如 ^{19}F，^{31}P 等）。在天然丰度样品中，直接 $^{13}C-^{13}C$ 相连的几率非常小（只有 10^{-4}），因此通常观察不到 $^{13}C-^{13}C$ 间的偶合；研究较多的是 $^{13}C-^{1}H$ 之间的偶合。

$^{13}C-^{1}H$ 之间的偶合是碳谱中最重要的偶合，根据涉及的键数，这种偶合可分为 $^{1}J_{CH}$，$^{2}J_{CH}$ 和 $^{3}J_{CH}$。$^{13}C-^{1}H$ 偶合常数与碳原子的杂化类型及 C—H 键的极化程度密切相关。一般直接成键的 $^{13}C-^{1}H$ 偶合的偶合常数（$^{1}J_{CH}$）最大，取值范围为 120 ~ 320 Hz，裂分的 ^{13}C 信号峰有足够的强度，在碳谱中都可以观测到。而在氢谱中，由 $^{13}C-^{1}H$ 偶合引起的质子信号裂分仅在强峰的两侧对称地出现，为很弱的卫星峰，不易观察。$^{13}C-^{1}H$ 之间间隔 2 个或 3 个 σ 键时，也能产生弱的偶合作用，称为远程偶合。$^{2}J_{CH}$ 和 $^{3}J_{CH}$ 都小于 50 Hz。

偶合 C—H 键中碳原子的杂化轨道的 s 成分和偶合碳上取代基的电负性是影响 $^{1}J_{CH}$ 值的主要因素。如：

sp^3	（s 成分 25%）	$CH_3—CH_3$	125 Hz
sp^2	（s 成分 33%）	$CH_2═CH_2$	156 Hz
sp^1	（s 成分 50%）	$CH≡CH$	249 Hz

烃类的 $^{1}J_{CH}$ 值随偶合碳杂化轨道的 s 成分增加而变大，它们之间的关系可近似表示为：

$$^{1}J_{CH}=5\times s\%\times 100(\text{Hz})$$

式中，s% 为被测碳杂化轨道 s 成分的百分数。例如甲烷碳为 sp^3 杂化，s% =25 代入上式，$^{1}J_{CH}$ 值应为 125 Hz。乙炔的碳为 sp 杂化，s% =50%，代入上式，$^{1}J_{CH}$ 值应为 250 Hz，等于甲烷对应值的 2 倍。这样计算的值与表 4.9 给出的实测值大体一致。这种关系已在许多烃中被证实，可用于推断分子结构和键的状态。例如测得环丙烷的 $^{1}J_{CH}$ 值为 161 Hz，环戊烷为 123 Hz，环己烷为 128 Hz。环丙烷的 $^{1}J_{CH}$ 值与乙烯的 $^{1}J_{CH}$ 值（156 Hz）相近，说明三元环的碳原子具有 sp^2 杂化性质。该结论与环丙烷的化学性质及物理性质相一致。所以

根据$^{1}J_{CH}$的大小可以确定碳键的类型。表4.9列出了一些化合物的$^{1}J_{CH}$值。

表4.9 一些化合物的$^{1}J_{CH}$值(Hz)

化合物	观察碳及杂化类型	$^{1}J_{C}$值(Hz)	化合物	观察碳及杂化类型	$^{1}J_{CH}$值(Hz)
甲烷	sp^3	125.0	甲胺	sp^3	133.0
甲醇	sp^3	141.0	氯仿	sp^3	209.0
二氯甲烷	sp^3	178.0	乙醇	sp^3(亚甲基碳)	140.0
乙烯	sp^3	156.0	乙醛	sp^2	172.4
甲酰胺	sp^3	188.0	环丁烯	sp^2	170.0
环戊烯	sp^2	160.0	环己烯	sp^2	157.0
乙炔	sp^1	249.0	苯乙炔	sp^1	251.0
环丙烷	sp^3	161.0	环丁烷	sp^3	134.0
环戊烷	sp^3	128.0	环己烷	sp^3	123.0
环氧乙烷	sp^3	176.0	吡咯	C_2sp^2	184.0
苯	sp^2	159.0		C_3sp^2	170.0
呋喃	C_2sp^2	201.0	吡啶	C_2sp^2	170.0
	C_3sp^2	175.0		C_3sp^2	163.0
噻吩	C_2 sp^2	185.0		C_4sp^2	152.0
	C_3sp^2	167.0			

$^{1}J_{CH}$还受取代基电负性的影响。与杂原子或取代基连接的碳,$^{1}J_{CH}$值通常随偶合碳上电荷密度降低而增大。例如甲烷、甲胺、甲醇和氯甲烷的$^{1}J_{CH}$值逐渐增大,取代基愈多,这种效应愈显著。甲烷导入氯原子,依次得氯甲烷,二氯甲烷及三氯甲烷,$^{1}J_{CH}$值依次递增约25 Hz。可见,取代基的影响具有加和性。含杂原子的脂环化合物α-C的$^{1}J_{CH}$值都比相应的环碳大。嘧啶的C_2位于两个氮原子之间,$^{1}J_{CH}$值特别大。吡啶碳的$^{1}J_{CH}$值随偶合碳远离氮而逐渐减小。

相隔两根键以上的^{13}C-^{1}H偶合统称远程偶合。$^{2}J_{CH}$的取值范围是5~60 Hz,大多数化合物的$^{2}J_{CH}$值都小于50 Hz。和$^{1}J_{CH}$一样,$^{2}J_{CH}$值与偶合碳杂化轨道的s成分及电荷密度有关。$^{2}J_{CH}$和$^{3}J_{CH}$在^{13}C的偶合碳谱上都能观察到,在常规碳谱和偏共振去偶谱中消失。实用价值一般不大。

碳与杂原子的偶合不受^{1}H去偶影响,在碳谱上可以看到这种偶合,这些偶合中比较重要的是与^{19}F、^{31}P等磁核的偶合。^{14}N由于有四极矩,不表现偶合,只使^{13}C信号变宽。

4.4 弛豫时间

本书在氢谱一章讨论了有关弛豫过程的基本概念,但由于^{1}H的弛豫时间短、不易测得

等因素，未对弛豫作专门论述，在碳谱中，将对弛豫特别是纵向弛豫（T_1）作较深入的讨论。

^{13}C 的弛豫时间长（T_1 最长可达百秒的数量级）、容易测得等优势使得 ^{13}C 谱在结构研究中有着独到的作用，如提供更加丰富细微的结构信息以及分子运动信息等。

其中，纵向弛豫时间 T_1 涉及峰高，反映结构信息，又便于测定，所以本节的大部分内容是围绕 T_1 进行讨论的。横向弛豫时间 T_2 的测定较 T_1 困难，并且实质上它对碳谱的影响并不大（T_2 影响谱线半高宽，但碳谱谱图很宽，每条谱线就显得窄了），因此本节对 T_2 的讨论较少。

4.4.1 有关纵向弛豫的理论

用于核磁测定的试样为溶液，由于溶液中分子的布朗运动等原因，样品分子中有磁矩的核会受到一个起伏的局部磁场的作用。当起伏的局部磁场包含有所研究核的Lamour进动频率的分量时，由于核磁矩和起伏的局部磁场的相互作用，受射频 H_1 激发的核回到基态，这时核自旋体系的能量传给了周围的环境（亦称为“晶格”lattice），这即是纵向弛豫过程。上面所指的“环境”，系指所讨论的核自旋体系以外的物质，包括同一分子中的与该核偶合的别的原子核。这个过程与射频 H_1 使所研究的核产生能级间的跃迁有一定的相似性；但这两种过程有下面的不同之处：射频是相关的、单频的；起伏的局部磁场则是无规的，且有很多频率分量。

具体分析起伏的局部磁场，它的产生有着不同的原因，即纵向弛豫有着不同的机制。下面将逐个简介纵向弛豫的机制。

（1）（磁）偶极-偶极作用（dipole-dipole interaction，DD mechanism）　对 $I=1/2$ 的核（包括 ^{13}C 核）来说，偶极-偶极弛豫是最重要的纵向弛豫机制，在该过程中，所讨论的碳核与其附近核磁矩（一般为直接相连的氢核）相互作用，交换能量，使自旋体系总能量降低。此过程的 T_1 值与碳核直接相连的氢核数目有一定的关系：$T_1(C) \gg T_1(CH) > T_1(CH_2)$。据此，可以帮助归属碳核。

（2）自旋转动机制（spin rotation，SR mechanism）　前述的DD作用来自所讨论的核磁矩及其附近的核磁矩的相互作用。自旋转动弛豫则来自分子磁矩转动所产生的波动磁场和核磁矩的作用。分子磁矩是由分子内的电荷分布引起的。分子中的一部分相对分子骨架的快速转动，亦产生自旋转动弛豫。

（3）化学位移各向异性（chemical shift anisotropy，CSA mechanism）　在氢谱中曾讨论过化学键的磁各向异性，由于分子的布朗运动，仅有一个平均的化学位移值表现出来，但是当分子运动时，磁各向异性的化学键会产生一个起伏的局部磁场，使受各向异性屏蔽的原子核产生弛豫，在大部分情况下，此机制对 ^{13}C 弛豫作用不大。

（4）标量偶合（scalar coupling，SC mechanism）　以 AX 体系为例，A 与 X 之间有偶合作用，当 X 核的弛豫很快进行时（或其他原因，如 X 核进行快交换反应），它可加速 A 核的弛豫。三溴甲烷中的碳原子，其 T_1 仅 1.65 s。这是因为溴原子核的四极矩弛豫很快，因而 ^{13}C 的 T_1 很短。

（5）四极矩弛豫　四极矩弛豫对 $J>1/2$ 的核的弛豫起重要作用。^{13}C 的 $J=1/2$，因此 ^{13}C 没有四极矩弛豫，但四极矩弛豫可起间接作用，如前述的标量偶合机制。

(6)顺磁物质的影响　顺磁物质的存在会影响到所研究的核的弛豫。就其本质讲，仍属于偶极-偶极作用。顺磁物质有未成对电子，而电子磁矩比核磁矩大三个数量级，因此产生很强的局部磁场，即产生很强的弛豫作用，氧是顺磁物质，故准确测定 T_1 时，需经过仔细的操作去氧。

4.4.2　弛豫时间的测定

常用的弛豫时间测定法为倒转回复法(inversion recovery, IR method)。倒转回复法是测定 T_1 精确度最高的方法，通过它又可加深对核磁基本概念的了解。

图4.11 上方表述了此法所用的脉冲序列，即 180°-τ(变化)-90°x ′-T(>5T_1)。如括号所注，每次 180°和 90°脉冲之间的时间间隔 τ 不是常数，它逐次从小到大逐渐变化；时间间隔 T 则始终大于 5T_1，此处 T_1 代表化合物中各碳 T 的最长者。

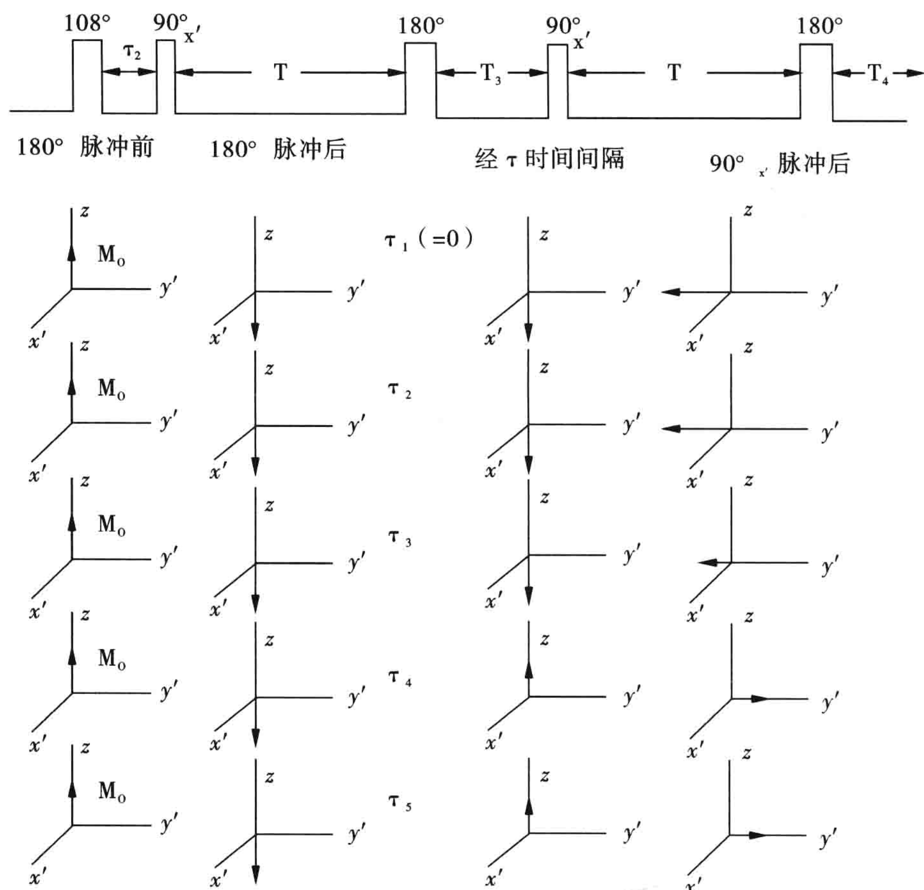


图4.11　倒转回复法测定 T_1 的原理

图中下方表示了在一系列脉冲作用下(某一种核的)磁化矢量的行为。经长于 5T_1 的时间间隔，磁化矢量恢复到平衡值 M_0。180°脉冲使它转到 $-z$ 轴方向。经过 τ 的时间间隔，M 往 M_0 回复，随着 τ 的增长，M 从 $-z$ 轴方向回复到 z 轴方向。90°x'脉冲使 M 转到 $-y'$

轴(或 y′轴方向,视 M 沿 $-z$ 还是 z 轴方向),产生可检测信号(随即采样)。上述过程,可准确计算。

$$\frac{dM_Z}{dt}=-\frac{M_Z-M_0}{T_1}$$

经积分有:

$$M_Z-M_0=Ae^{-t/T_1}$$

上图中的 τ 对应该式中的 t,需注意它的数值是以 180°脉冲结束时开始计算的。代入起始条件: $M_z(0)=-M_0$

可得到:$A=-2M_0$,所以上式成为:

$$M_Z=M_0(1-2e^{-t/\tau_1})$$

该式可写为:

$$\ln\frac{M_0-M_Z}{M_0}=-\frac{t}{T_1}+\ln 2$$

对 t(现在的 τ)作图,其斜率为$-1/T$,由此可求出 T_1。

图 4.12 是用倒转回复法测定 T_1的例子。化合物中不同碳原子的 T_1是不同的。从图中可以看出二苯醚的 1-位碳原子 T_1最长,4-位碳原子的 T_1最短(它的信号在 τ=2 s 以后即为正值)。

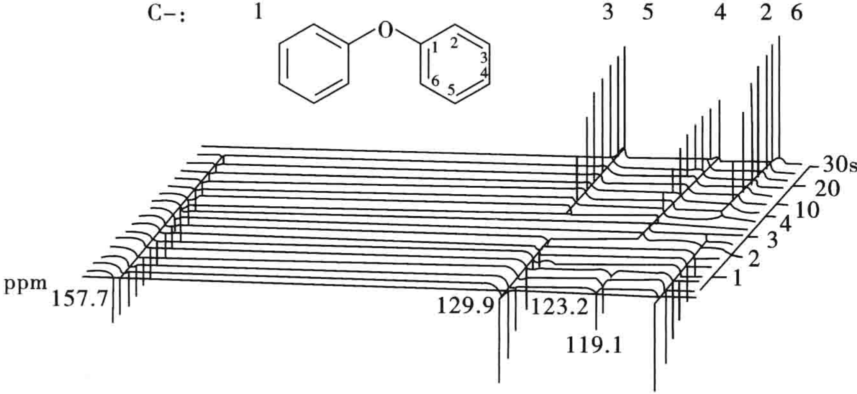


图 4.12 倒转回复法法测定 T_1例

4.4.3 T_1的应用

(1)提供结构信息 从有机结构鉴定的角度来看,T_1对碳原子(特别是季碳原子)的指认能提供重要依据,因而可提高所推测结构的可靠性。

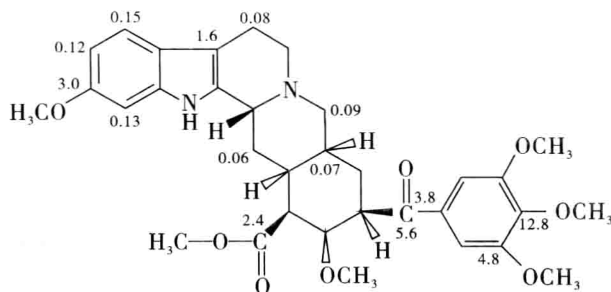
典型的例子如利血平(reserpine)中季碳的指定,结构式上所注的时间为该碳原子的 T_1(以秒为单位)。从中可看到四个连甲氧基的季碳原子的 T_1很有规律性:

12.8 s:两侧邻碳原子均为季碳。

4.8 s:一侧邻碳原子为季碳,另一侧为 CH。

3.0 s:两侧邻碳原子都为 CH。

这反映了 DD 作用的特点。T_1的观测证实了基于化学位移的指认。



(2) T_1 促进关于分子运动和溶液的研究　T_1 可提供如下信息：分子的柔韧性（molecular flexibility）、分子的大小、分子运动的各向异性、空间位阻、分子内旋转、分子（或离子）与溶剂的缔合等。

T_1 的测定对于溶液的研究（如高聚物分子的链段运动、交换反应等）也是一重要手段。

4.5　碳原子级数的确定

本节主要讨论确定碳原子级数（碳原子上相连氢原子的数目）的方法，亦即碳谱线多重性的确定，这对于鉴定有机物结构具有十分重要的意义。

4.5.1　J 调制法或 APT 法

J 调制法或 ATP 法是由两个研究小组同时发展起来的。J. Y. LALLEMAND 等发展的该法称为 J 调制（J-modulation）法，Patt 等称此法为 APT 法（attached proton test）。

这个方法的脉冲序列最简单，但方法是很有效的，且季碳可出峰。其脉冲序列如图 4.13所示。

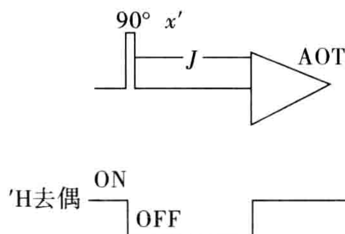


图 4.13　APT 法最简单的脉冲序列

在此脉冲序列作用下，不同碳原子的宏观磁化矢量的运动如图 4.14 所示：

下面对不同种类的碳原子分别讨论。为简化讨论，设旋转坐标系旋转角速度为 $2\pi\upsilon_c$（υ_c 为所讨论碳原子的化学位移）。

季碳 90°脉冲使其宏观磁化矢量 M_0 由 z 轴转到 y' 轴，成为横向磁化矢量。季碳不连氢原子，其碳谱谱线不被氢偶合分裂。在所设定条件下，其横向磁化矢量始终沿 y' 轴方向，即任何时刻对其检测都得一个正信号。

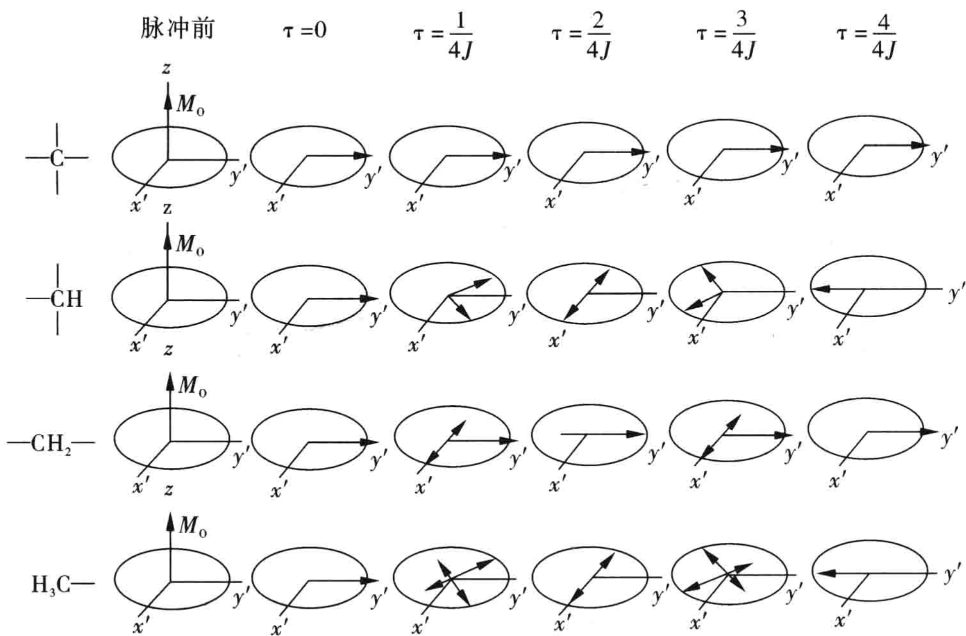


图 4.14　APT 法原理

叔碳 90°脉冲使其磁化矢量 M_0 由 z 轴转到 y'轴，成为横向磁化矢量。需注意 CH 的碳谱谱线是被氢偶合分裂为双重峰的，因此在 90°脉冲之后，停止对^{1}H 的去偶，该碳原子的横向磁化矢量分为两枝：一个横向磁化矢量在 $x'y'$ 平面上转动的角速度为 $2\pi \cdot J/2 = \pi J$，在 τ 分别等于$\frac{1}{4J}$、$\frac{2}{4J}$、$\frac{3}{4J}$、$\frac{4}{4J}$时，它相对于 y'轴转动的角度为 $\pi/4$、$\pi/2$、$3\pi/4$、π；另一个横向磁化矢量在 $x'y'$平面上转动的角速度为 $2\pi \cdot (-J/2) = -\pi J$，即以反向（反时针方向）相对旋转坐标系转动，在 τ 分别等于$\frac{1}{4J}$、$\frac{2}{4J}$、$\frac{3}{4J}$、$\frac{4}{4J}$时，它相对于 y'轴转动的角度为$-\pi/4$、$-\pi/2$、$-3\pi/4$、$-\pi$。在开始取样时，对氢去偶，从去偶的瞬间开始，偶合分裂谱线对应的横向磁化矢量相对固定，它们按矢量加和原则合成的矢量，产生去偶情况下的信号。对 CH 系统，在 $\tau=\frac{4}{4J}$时对^{1}H 去偶，此时两矢量恰好都在$-y'$轴上，因此在此时对^{1}H 去偶得到一个绝对值最大的负信号。

仲碳 90°脉冲使其磁化矢量由 z 轴转到 y'轴。停止对^{1}H 去偶，该横向磁化矢量分为三个横向磁化矢量（因 CH_2 有三条碳谱线 υ_C+J、υ_C、υ_C-J）。在前面所设条件下，对应 υ_C 的横向磁化矢量将一直沿 y'轴方向。υ_C+J 对应的横向磁化矢量在 $x'y'$ 平面上将正向旋转，但它转动的角速度较 CH 的磁化矢量快一倍。到 $\tau=\frac{4}{4J}$时，它已在 $x'y'$ 平面上转动了 2π 弧度，即回到 y'轴方向。对应 υ_C-J 的横向磁化矢量则以绝对值相同，方向相反的角速度在 $x'y'$平面上旋转，在 $\tau=\frac{4}{4J}$时，它在 $x'y'$ 平面上反向也转动了 2π 弧度，也回到 y'轴方向。

因此在 $\tau=\frac{4}{4J}$时，三个磁化矢量都沿 y'轴方向，此时对^{1}H 去偶得到一个绝对值最大的正信号。

伯碳 CH_3的碳谱在氢的偶合情况下分裂为四重峰，内侧两峰频率为 $\upsilon_C \pm J/2$，其对应的横向磁化矢量的运动和 CH 相同，外侧两峰频率为 $\upsilon_C \pm 3J/2$，其对应的横向磁化矢量较内侧两峰旋转速度快两倍（角速度之比为 3∶1）。在 $\tau=\frac{4}{4J}$时，四个横向矢量都汇聚于$-y'$轴上，因此在此时对^{1}H 去偶，得到一个绝对值最大的负信号。

此法的优点：①脉冲序列简单、易于准确实现；②季碳原子能显示出来；③有 NOE 增益，信号强度增加。

4.5.2 INEPT 法

INEPT（insensitive nuclei enhanced by polarization transfer）法可译为“不灵敏核的极化转移增强”。INEPT 法的脉冲序列如图 4.15 所示。

图中 τ 的长短不是定值，当 τ 分别取$\frac{1}{4J}$、$\frac{2}{4J}$、$\frac{3}{4J}$时，得到不同的图谱，如图 4.16 所示。

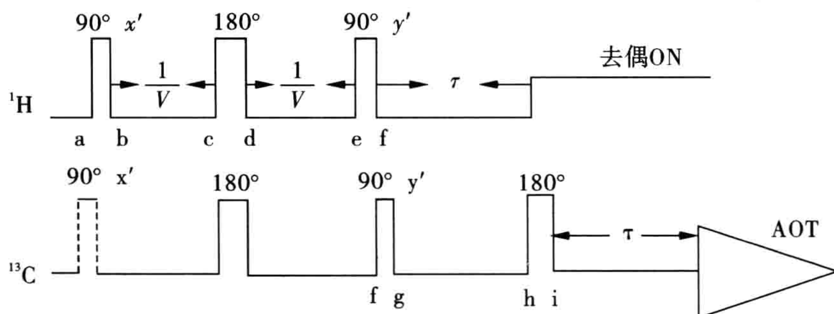


图 4.15　INEPT 法脉冲序列

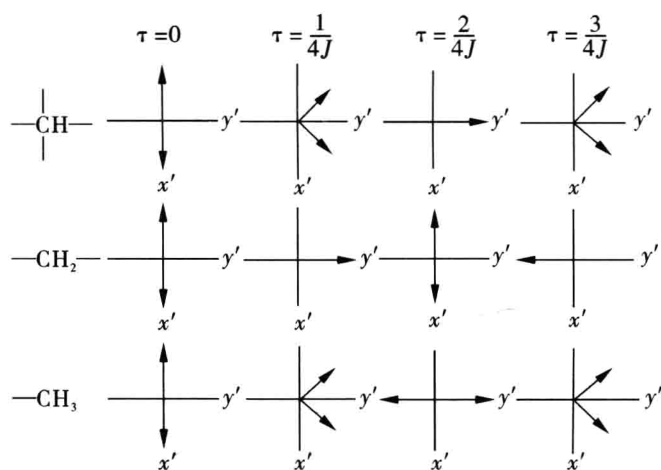


图 4.16　INEPT 法原理

(1) 当取 $\tau=\frac{1}{4J}$时　CH 的两个磁化矢量相对各自转动了 45°，此时开始对^{1}H 去偶，两个磁化矢量构成一合矢量，它沿 y'轴方向，长度为最大信号强度（两个矢量的绝对值之和）乘以 cos45°。

CH_2的两个磁化矢量相对各自转动了 90°，两个矢量重合，这时开始对^{1}H 去偶，此二矢量之和为最大值且沿 y'轴方向，故得最大正信号。

CH_3的情况与 CH 类似。

因此，当取 $\tau=\frac{1}{4J}$时，INEPT 同时得到 CH、CH_2、CH_3的峰，三者都是向上的峰（正信号），但 CH_2的信号为最大值，CH、CH_3则为非最大值。

(2) 当取 $\tau=\frac{2}{4J}$时　CH 的两磁化矢量相对各自转动了 90°，在 y'轴上会合，对^{1}H 去偶得此二矢量的合矢量，产生最大的正信号。

CH_2的两磁化矢量相对各自转动 180°，仍回复到二矢量方向相反的状态，对^{1}H 去偶，两矢量的矢量和为零，无信号。

CH_3的一对磁化矢量相对各自转动 90°，会合于 y'轴，但另一对磁化矢量相对各自转动 270°，会合于 $-y'$轴，对^{1}H 去偶，四矢量的矢量和为零，无信号。

因此当取 $\tau=\frac{2}{4J}$时，仅得 CH 的最大正信号。

(3) 当取 $\tau=\frac{3}{4J}$时　此时 CH_2得最大负信号，CH、CH_3得非最大值的正信号。

无论取何 τ 值，季碳均无峰，因为在对^{1}H 的 $90°_{y'}$ 和 $90°_{-y'}$ 相间的两个脉冲序列作用下，其信号相互抵消了（若采用预先饱和的方法，亦无信号）。

取 $\tau=\frac{2}{4J}$可确定 CH。取 $\tau=\frac{3}{4J}$，CH、CH_3出正峰，扣去 CH，就可以辨别 CH_3了。CH_2因呈现负峰，从而也易辨别。再与全去偶谱对比，则可确定季碳原子。

所以，INEPT 法可清楚地鉴别各种碳原子；但在 INEPT 法中信号的增强和 APT 法相比并无明显优越性，因用 INEPT 法时，信号往往不是最大值且 INEPT 法无 NOE 作用。INEPT 脉冲序列并非仅用于碳原子级数的确定，它还可用于信号的增强及二维谱。

4.5.3　DEPT 法

DEPT（distortionless enhancement by polarization transfer）直译是“不失真地极化转移增强”。此处不失真系指相位不失真。在运用此法时，对 J 及脉冲宽度的要求不如INEPT 或 APT 严格。即使化合物中的 J 值有一定的变化、实验中的脉冲宽度不够准确时，谱峰的强度仍然变化不大，因此 DEPT 法可得到较好的结果，且便于作差谱的处理。

DEPT 法的脉冲序列如图 4.17 所示。

用矢量模型可很好地解释 APT 法和 INEPT 法，但用矢量模型来解释 DEPT 法则有困难。主要是^{1}H 的磁化矢量偏转（非 90°）θ 角时，难以用矢量模型进行分析。$\theta=90°$时用矢量模型可分析 DEPT 法。讨论 DEPT 法宜用量子力学密度矩阵的方法，此处略。

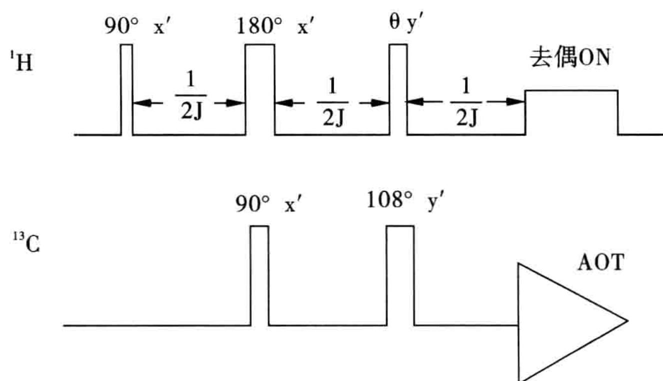


图 4.17　DEPT 法脉冲序列

DEPT 法的结果和 INEPT 法类似,用 DEPT 法得到下列三种谱图。

当 $\theta_1=45°$时,所得到的谱图类似于 INEPT 法 $\tau=\frac{1}{4J}$时所得到的谱图:CH、CH_2、CH_3 均为正信号,季 C 无峰。

当 $\theta_2=90°$时,所得到的谱图类似于 INEPT 法 $\tau=\frac{2}{4J}$时所得到的谱图:CH 有正信号,其他级 C 无峰。图 4.18 为黄豆苷元的^{13}C-NMR 谱和 DEPT-90 谱。

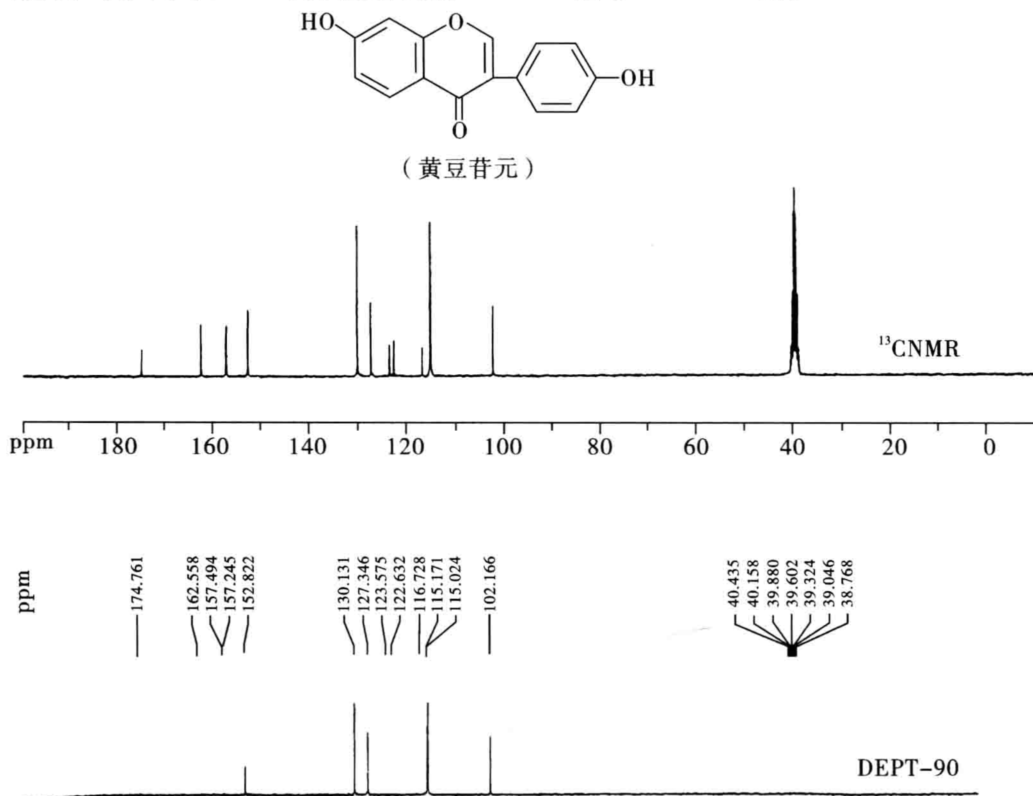


图 4.18　黄豆苷元的^{13}C-NMR 谱和 DEPT-90 谱

当 $\theta_3=135°$时，所得到的谱图类似于 INEPT 法 $\tau=\frac{3}{4J}$时所得到的谱图：CH_2 为负信号，CH、CH_3 为正信号、季 C 无峰。图 4.19 为米氮平的 ^{13}C-NMR 谱和 DEPT-135 谱。

下面对这三种确定碳原子级数的方法作一比较。

(1) J 调制法或 APT 法　此法脉冲序列最简单，也可产生季碳原子的信号，这两点是它的优点。其缺点是 CH 和 CH_3的分辨有困难，^1J 数值的变化对此法也不利。

(2) INEPT 法　此法的脉冲序列较复杂，^1J 数值的变化对此法也不利。其优点为信号增强与 γ_H/γ_X成正比，因此对于测定 γ 小的核是很适宜的。

(3) DEPT 法　此法的优点为 J 值在一定范围内的变化对结果影响不大，且具有极化转移增强。配合全去偶谱图可清楚地鉴别各种碳原子的级数，脉冲序列也不复杂，因而该方法被普遍应用，一般情况最常采用此法。

上述方法在 20 世纪 80 年代初期已发展成熟，之后脉冲序列的研究集中于二维或多维核磁共振实验，但仍有对碳原子级数测定的脉冲序列的研究。

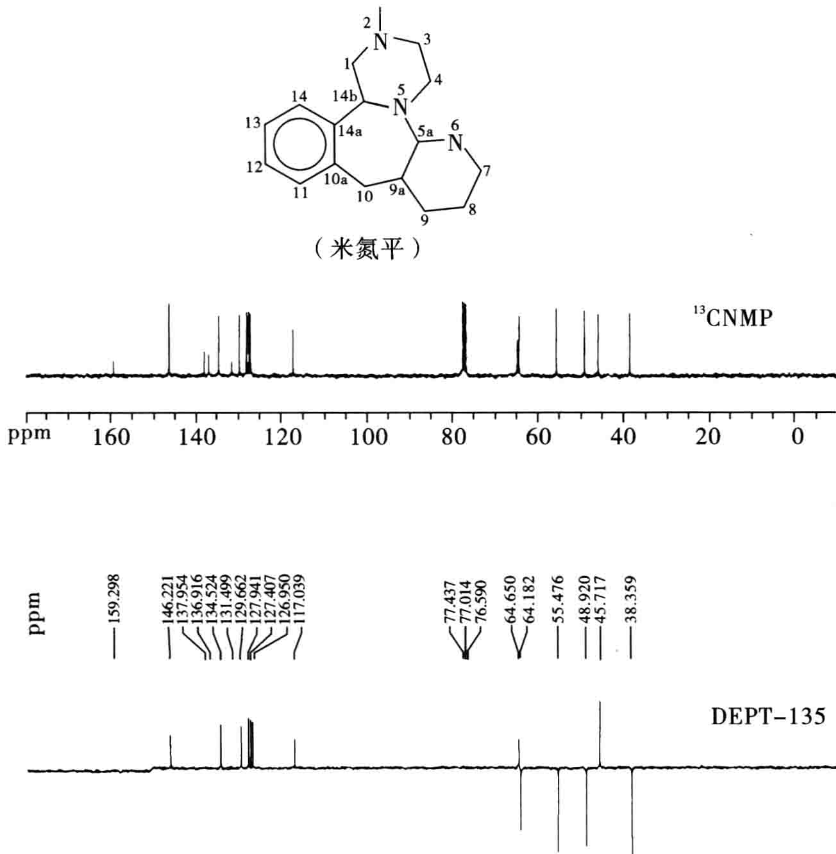


图 4.19　米氮平的 ^{13}CNMR 谱和 DEPT-135 谱

4.6 ^{13}C-NMR 谱的解析

碳谱由于其特有的性质，使它能够提供使用其他方法几乎得不到的结构、立体化学、分子构型等方面的详细信息，因此其在未知物结构测定方面具有重要意义。它与其他谱学方法相互结合，彼此补充，已成为结构测定的重要手段。

4.6.1 样品的准备

碳谱对样品制备的要求和氢谱类似，需要配制成适当浓度的、黏度小的溶液。需要注意的是碳谱的灵敏度远低于氢谱，故测定碳谱对样品的需要量较氢谱大，具体用量与核磁共振频率、样品相对分子质量、结构特点、累加时间等因素有关。虽然碳谱不受溶剂中氢的干扰，但为了兼顾氢谱测定及锁场的需要，仍常采用氘代试剂作溶剂。

4.6.2 利用^{13}C-NMR 谱进行结构分析的一般步骤

1. 鉴别谱图中的真实峰

(1)溶剂峰　氘代溶剂中的碳原子均有相应的峰，这和氢谱中的溶剂峰(氢谱中的溶剂峰是因氘代不完全引起的)是不同的，因此应熟悉氘代试剂峰组的形状和位置。氘代试剂都是小分子，τ_C小，T_1长，虽然它的用量大，但其谱峰强度并不太高。常见氘代试剂的^{13}C 信号见表 4.10。

表 4.10　常用氘代试剂的^{13}C 信号

氘代试剂	$CDCl_3$	CD_3COCD_3		CD_3OD	C_6D_6	C_5D_5N		CD_3SOCD_3	
δ_C	77.0	30.2	206.8	49.3	128.7	123.5	135.5	149.8	39.7
峰形	t	7	s	7	t	t	t	t	t

(2)杂质峰　杂质含量相对于样品总是少的，因此杂质的峰面积和样品的峰面积相比也是小的，且样品和杂质的峰面积之间没有简单的整数比关系。据此可将杂质峰区别出来。

(3)作图条件选择的好坏，会对谱图产生影响　其中最重要的是不要遗漏了季碳的谱线。当脉冲倾倒角较大而脉冲间隔又不够长时往往季碳不出峰，当扫描宽度不够大时，扫描宽度以外的谱线会“折叠”到谱图中来，造成解析的困难。

2. 由分子式计算化合物的不饱和度。

3. 分子对称性的分析　若谱线数目等于分子式中碳原子数目，说明分子无对称性；若谱线数目小于分子式中碳原子数目，说明分子有一定的对称性，这在推测结构时应予以注意。化合物中碳原子数目较多时，应考虑到不同碳原子的 δ 值可能偶然重合。

4. 碳原子 δ 值的分区　按照 δ 值碳原子大致可分为三个区：

(1)脂肪链碳原子区，$\delta<100$。饱和碳原子若不直接连氧、氮、卤素等杂原子，一般其

δ 值小于 55。炔碳原子 $\delta=70\sim100$,其谱线在此区,这是不饱和碳原子的特例。

(2)不饱和碳原子区(炔碳原子除外)$\delta=90\sim160$(一般情况 $\delta=100\sim150$)。烯、芳环以及除叠烯中央碳原子之外的所有其他 sp^2 杂化碳原子、碳氮三键的碳原子都在这个区域出峰。

(3)羰基或叠烯区,$\delta>150$,一般 $\delta>165$。分子中如果存在叠烯基团,叠烯两端的碳原子应在双键区也有峰,两种峰的同时存在才说明叠烯的存在。$\delta>200$ 的信号,只能属于醛、酮类化合物,$\delta=160\sim180$ 的信号则属于酸、酯、酸酐等化合物。

5. 确定碳原子的级数　根据噪声去偶谱可确定谱峰的数目,判断分子是否有对称性,从而估测出分子中所含碳原子的数目。对各谱峰化学位移的分析可推测出对应碳的类型、可能存在的官能团及不饱和度等信息;由偏共振去偶谱及 APT、DEPT 等技术可确定各信号的多重度,从而推定各种碳(CH_3、CH_2、C 若此数目小于分子式中氢原子数,二者之差值为化合物中活泼氢的原子数),并可推定结构单元。

6. 根据所得官能团、结构单元等信息,推测分子的若干可能结构式。

7. 进行对碳谱的指认,确定最合理的结构式　对推出的若干可能的结构式,通过对碳谱的指认,从中找出最合理的结构式。若有可能还可利用各信号的 NOE 等信息,鉴别各种基团;或者与类似结构或模型化合物的化学位移进行计算比较,确定最合理的结构。

另外,氢谱和碳谱是相互补充的。当未知物已有氢谱时,应把碳谱、氢谱结合起来一起分析。

例 4.1　测得某氯代烃($C_5H_{11}Cl$)质子宽带去偶 ^{13}C-NMR 谱如图 4.20 所示,试推定其结构式。

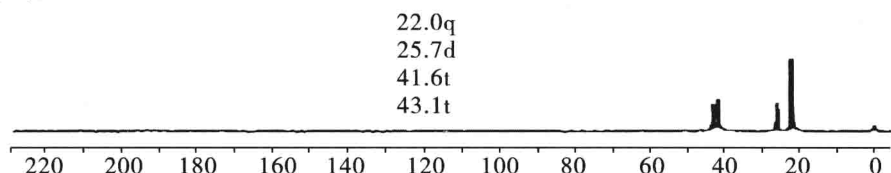


图 4.20　某氯代烃($C_5H_{11}Cl$)的质子宽带去偶 ^{13}C-NMR 谱

解　不饱和度 $\mu=(2\times5+2-12)/2=0$,所以,该化合物为链状饱和氯代烷。

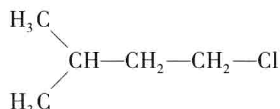
^{13}C-NMR 谱中共有四个峰,而分子式中有五个碳,故分子结构中有对称因素。

根据偏共振去偶 ^{13}C 谱中的裂分情况可知,分子中有如下的结构单元:

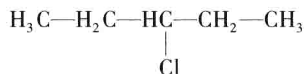
CH_3(22.0q),CH(25.7d),CH_2(41.6t),CH_2(43.1t)

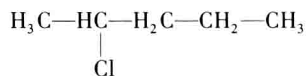
δ 22.0 处的甲基峰强度很大,表明有两个等价的甲基(CH_3)。

因此,可能的分子结构式为:



由结构单元组合所得其他结构如:





均与图谱不相符。

例4.2　测得某药物$C_8H_8O_3$质子宽带去偶^{13}C-NMR谱如图4.21所示,试推定其结构式。

解　不饱和度$\mu=(2\times8+2-8)/2=5$,所以,该化合物可能含有苯环。

^{13}C-NMR谱中共出现8个峰,表明分子结构中无对称性。

δ 110～165间的6个峰与sp^2碳对应。根据6个峰的强度可知它们为不对称二取代苯环碳共振峰。

δ 52.1的共振峰,根据化学位移及相对强度可知为甲氧基碳峰。

δ 170.7的弱峰为羧酸或其衍生物羰基碳的共振峰。

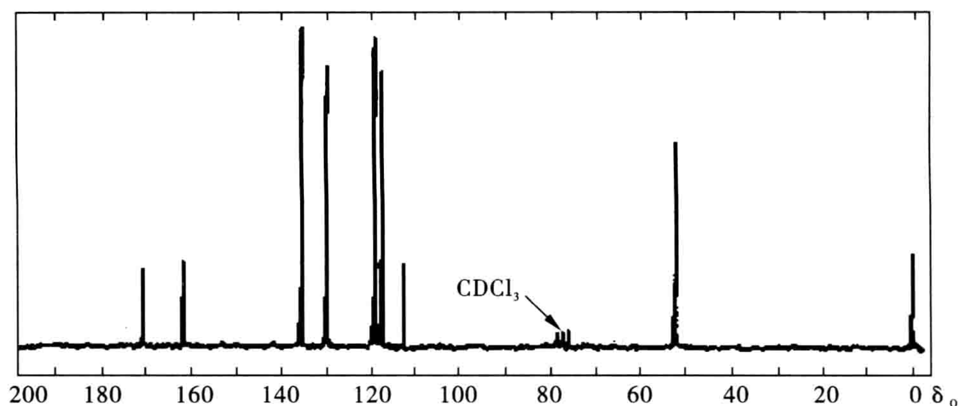
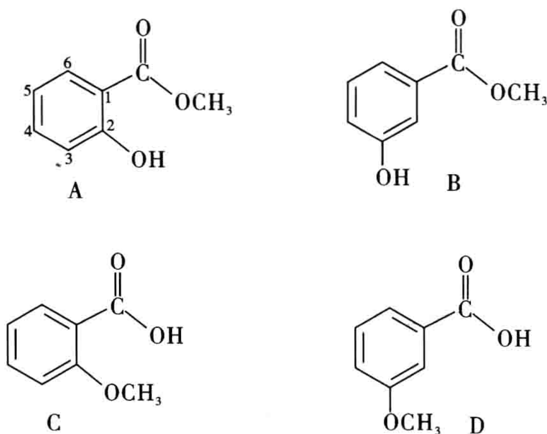


图4.21　某药物$C_8H_8O_3$质子宽带去偶^{13}C-NMR谱

由此可得四种可能的分子结构:



对这四种结构中苯环碳的化学位移计算可知,B、D两种结构与图谱不相对应。仅仅靠这种计算还不能确定A和C结构中哪一个与图谱相符。通过光谱测定或与标准谱对

照可知，与该题中图谱对应的结构应为 A(水杨酸甲酯)，各峰的归属如下：

δ_C(ppm)	52.1	112.7	117.7	119.2	130.1	135.7	162.0	170.7
归属	CH_3O-	C_{-1}	C_{-3}	C_{-5}	C_{-6}	C_{-4}	C_{-2}	-CO-

与结构 C 相应的 ^{13}C-NMR 光谱数据为：

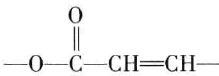
δ_C(ppm)	111.1	118.7	119.9	129.2	131.5	156.3	165.5	55.0
归属	CH_3O-	C_{-3}	C_{-5}	C_{-1}	C_{-6}	C_{-4}	C_{-2}	-CO-

例 4.3　某未知物分子式为 $C_6H_{10}O_2$，有如下核磁共振碳谱数据，试推导其结构。

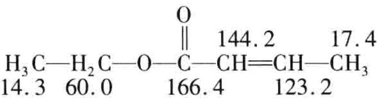
δ(ppm)	14.3	17.4	60.0	123.2	144.2	166.4
谱线多重性	q	q	t	d	d	s

解　从分子式可以计算其不饱和度为 2，从碳谱数据可以知道该化合物含一个碳-碳双键，一个羰基，与不饱和度相应。

从 δ=166.4 这一相对很小的数值可知该羰基必须与另外的杂原子(该分子中只有 O)相连且必须再与别的双键共轭，由此可推出结构单元：



CH_2的 δ 为 60.0，故它必须与氧相连。剩余两个 CH_3，δ 值均较小且略有差异，应分别连在饱和与不饱和碳原子上。因此我们可得到该未知物结构，并可做出指认如下：



例 4.4　某未知物分子式为 $C_{11}H_{14}O_2$，有如下核磁共振碳谱数据，试推导其结构。

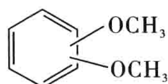
δ(ppm)	39.9	55.6	55.7	111.9	112.5	115.5	120.7	132.7	137.9	147.9	149.4
谱线多重性	t	q	q	d	d	t	d	S	d	s	s

解　由该分子式可以计算其不饱和度为 5，这与苯环-双键区的 8 条谱线相呼应。

从碳谱的 11 个 δ 值，知该化合物无结构的对称性。从谱线的多重性可知连在碳原子上共有 14 个氢，与分子式中氢的数目相等，说明该未知物不含连在杂原子上的活泼氢。

苯环-双键区的 8 个碳原子的谱线估计为一个苯环加一个碳-碳双键。特别要注意 $\delta=115.5$ 的谱线的多重性为 t，这说明该未知物含有：$-\overset{|}{C}=CH_2$ 结构单元。

从 δ 55.6(q) 和 55.7(q) 及分子式含两个 O，知该未知物有两个甲氧基，且其化学环境很相近。估计该未知物应有如下结构片断：



还剩下三个碳原子，它们又必须与苯环相连，因而苯环上必须有三个取代基；从剩下的碳原子的信息也就可知苯环上的第三个取代基为：



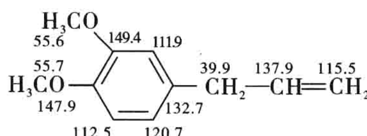
因此，推测该化合物结构的工作仅剩下确定苯环上三个取代基的位置了。

当要确定苯环上取代基的位置时，分析苯环上被取代碳原子的 δ 值是最重要的。从表 4.7 可知，$-OCH_3$ 的取代将使苯环被取代碳原子的 δ 值改变为：

$$128.5+30.2=158.7\,(\text{ppm})$$

而现在最大的两个多重性均为 s 的 δ 值才 149.4 和 147.9，这说明它们都受到了很强的高场位移作用。因此可推出两个甲氧基是邻位的，这样才能相互产生高场位移作用。

第三个多重性为 s 的 δ 值为 132.7，对烯丙基的取代来说，被取代碳原子受到一定的高场位移作用，但未受到很强的高场位移作用。据此可知烯丙基的取代不在甲氧基的邻位，于是我们得到未知物的结构，并可做出相应的指认：



5 二维核磁共振谱简介

二维核磁共振(two-dimensional NMR spectroscopy,2D-NMR)方法的出现和发展,是近代核磁共振波谱学的重要里程碑。二维核磁共振的概念是 Jeener 于 1971 年首先提出的,但并未引起足够的重视。在由 Ernst 等确立了它的理论基础后,2D-NMR 得到了迅速的发展。自 20 世纪 80 年代初起,2D-NMR 已成为未知有机化合物分子结构测定的最有力的辅助工具,能进一步帮助明确核与核之间的关系与位置。

5.1 二维核磁共振谱概述

5.1.1 二维核磁共振谱与一维核磁共振谱的区别

一维谱(HNMB、^{13}CNMR)的变量只有一个,即频率。当变化一些实验条件,如浓度、温度、pH 值等,人们可以得到一系列谱线,虽然所变化的参数可以说是"第二个变量",但这样的谱线簇仍是一维谱,因为第二个变量的作用一目了然,无须通过计算表明。

二维核磁共振谱有两个时间变量,经两次傅立叶变换得到的两个独立频率变量的谱图。一般用第二个时间变量 t_2 表示采样时间,第一个时间变量 t_1 则是与 t_2 无关的独立变量,是脉冲序列中某一个变化的时间间隔。

在一维 NMR(1D-NMR)谱中,横坐标同时表示化学位移和偶合常数这两种不同性质的核磁共振参数,纵坐标表示了峰的积分值(峰强度)。如果将这两种参数分离并在二维坐标轴上分别表示:一个坐标仍表示化学位移,另一个坐标表示偶合常数,即得一种二维 NMR 谱,则必将方便核磁共振参数的测量和图谱的解析。在二维核磁共振谱(2D-NMR)中,二维坐标轴可以同时表示化学位移(如化学位移相关谱),或一个坐标仍表示化学位移,另一坐标表示偶合常数(如 J 分解谱)。

5.1.2 二维核磁共振谱的分类

二维 NMR 谱可分为以下三大类：

(1)J 分解谱(J resolved spectroscopy)　J 分解谱也称 J 谱，或称为 δ-J 谱，它把化学位移与自旋偶合的作用分解开来，J 谱包括同核 J 谱及异核 J 谱。它的二维坐标轴，一个表示化学位移值，一个表示偶合常数。

(2)化学位移相关谱(chemical shift correlation spectroscopy)　化学位移相关谱也称为 δ-δ 谱，是二维核磁共振谱的核心，它表明共振信号的相关性，也是我们目前常用的二维谱，它的二维坐标轴均表示化学位移值。有三种位移相关谱：同核偶合、异核偶合、NOE 和化学交换。

(3)多量子谱(multiple quantum spectroscopy)　通常所测定的核磁共振谱线为单量子跃迁($\Delta m=\pm 1$)，发生多量子跃迁时 Δm 为大于 1 的整数。用脉冲序列可以检出多量子跃迁，得到多量子跃迁的二维谱。

5.1.3 二维核磁共振谱的表现形式

(1)堆积图(stacked trace plot)　堆积图由很多条“一维”谱线紧密排列构成，类似于倒转恢复法测 T_1 的线簇。堆积图的优点是直观、有立体感；缺点是难以确定出吸收峰的频率，大峰后面可能隐藏较小的峰，而且作这种图耗时较多。

(2)等高线图(contour plot)　等高线图类似于等高线地图。最中心的圆圈表示峰的位置，圆圈的数目表示峰的强度。最外圈表示信号某一强度的截面，其内第二、三、四圈分别表示强度依次增高的截面。这种图的优点是易于找出峰的频率，作图快；缺点是低强度的峰可能漏画。尽管如此，它较堆积图优点多，故广为采用，位移相关谱全部采用等高线图。

以上两种图形是二维谱的总体表现形式，对局部谱图还有别的表现方式，如通过某点作截面、投影等。

二维共振的种类很多，有一些不常使用，下面就最常用的二维核磁共振谱分类简单讨论。

5.2 常用的二维核磁共振谱(2D-NMR)

5.2.1 2DJ 谱

将偶合常数与化学位移分别表示的 NMR 谱，称为二维 J-分解 NMR 谱(2D J-resolved NMR)，简称 2DJ 谱，包括同核 2DJ-分解谱和异核 2DJ-分解谱。

图 5.1 是维生素 H 的异核 2DJ 谱。实际上这种光谱是三维的，第三维表示信号的强度，在 f_1 轴上表示偶合裂分，在 f_2 轴上表示各碳的质子去偶化学位移。对于结构复杂的分子，这样的表达方式很不清晰，所以，二维图谱多采用等高线图表示。等高线图是在立体透视图的第三维上的一定高度处，平行于 f_1，f_2 平面取截面所得的截面图。如图 5.1(b)所示。

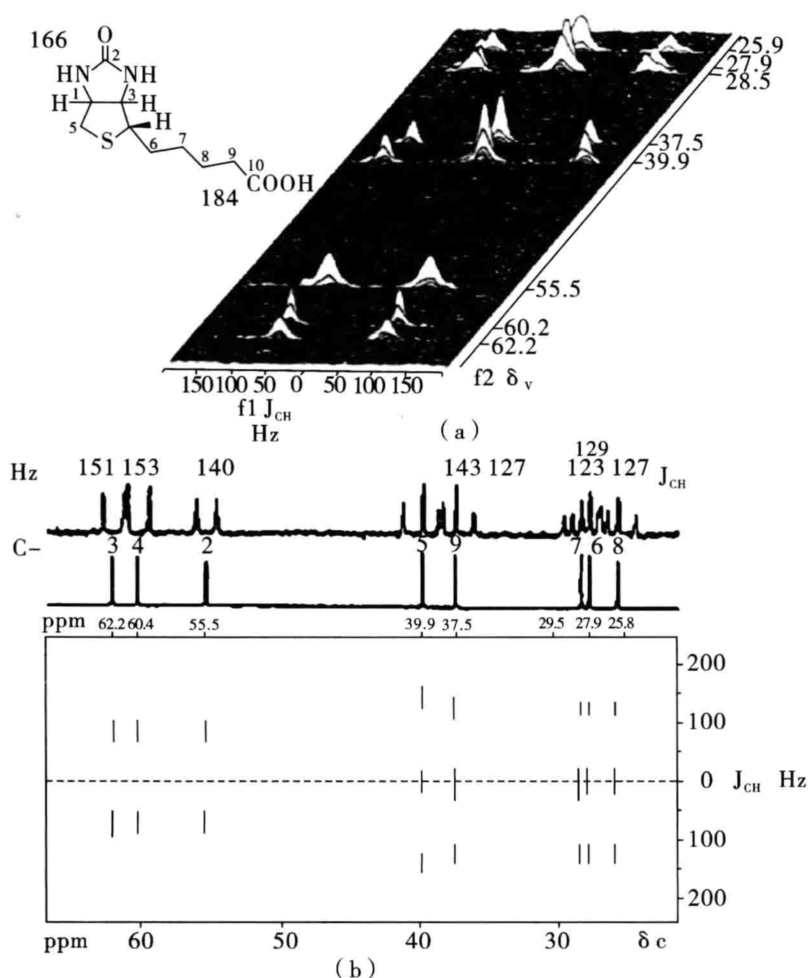


图 5.1　维生素 H(biotin)**的异核** 2DJ ^{13}C-NMR **谱**(100.6 MHz,0.1 mol/L NaOH)

(a)立体透视图;(b)等高线及质子宽带去偶和不去偶一维碳谱

脉冲实验不同,2D-NMR 谱中 f_1 与 f_2 的具体含义也不一样,因而有各种不同的 2D-NMR 方法。二维分解谱将原来一维光谱中的化学位移与偶合常数分别在二个频率轴上展开,以达到信号分离的目的。

5.2.1.1　同核 2DJ-分解谱

同核 2DJ-分解谱(homonuclear two-dimensional J-resolved spectroscopy. HOMO-2DJ)是最早开发的 2D-NMR 技术之一。对许多具有复杂质子自旋偶合系统的化合物,偶合裂分相互重叠不易解析,利用 J-分解谱,可将这些重叠的信号分开,从而使质子的化学位移及偶合裂分得到较好的解析。

同核 2DJ-分解谱脉冲序列如图 5.2 所示。

从南非产楝科植物中分离到一种柠檬烷型二萜类昆虫拒食激素:trichilin-A,像这种复杂结构的化合物,即使用 300 MHz 的仪器测试,其一维 ^{1}H-NMR 谱也会因信号相互严重重叠而难于解析。

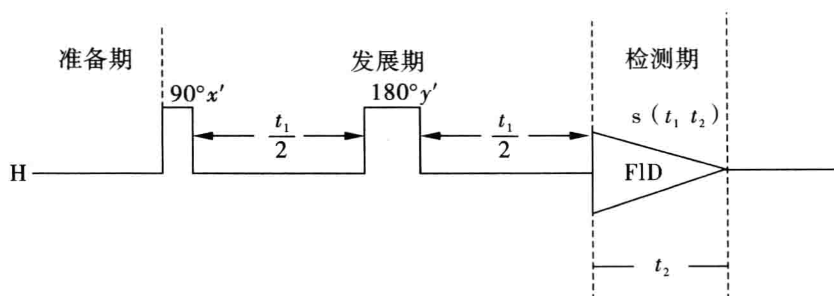


图 5.2　同核分解谱脉冲序列

图 5.3 是 trichilin-A 的 2D J-分解^{1}H-NMR 谱的高场区部分。图中在 δ 1.5 ~2.8范围内有 8 种烷基质子信号,300 MHz 1DH-NMR 谱(A)无法解析;(B)为其 2D J-分解谱的立体透视图;(C)为立体透视图在化学位移轴上的投影,每种质子与一个单峰相应(同核去偶谱);(D)为在立体透视图中各质子化学位移位置平行于 J 轴的截面图。由(D)图可方便地测得各质子所存在的偶合裂分及偶合常数 J 值。

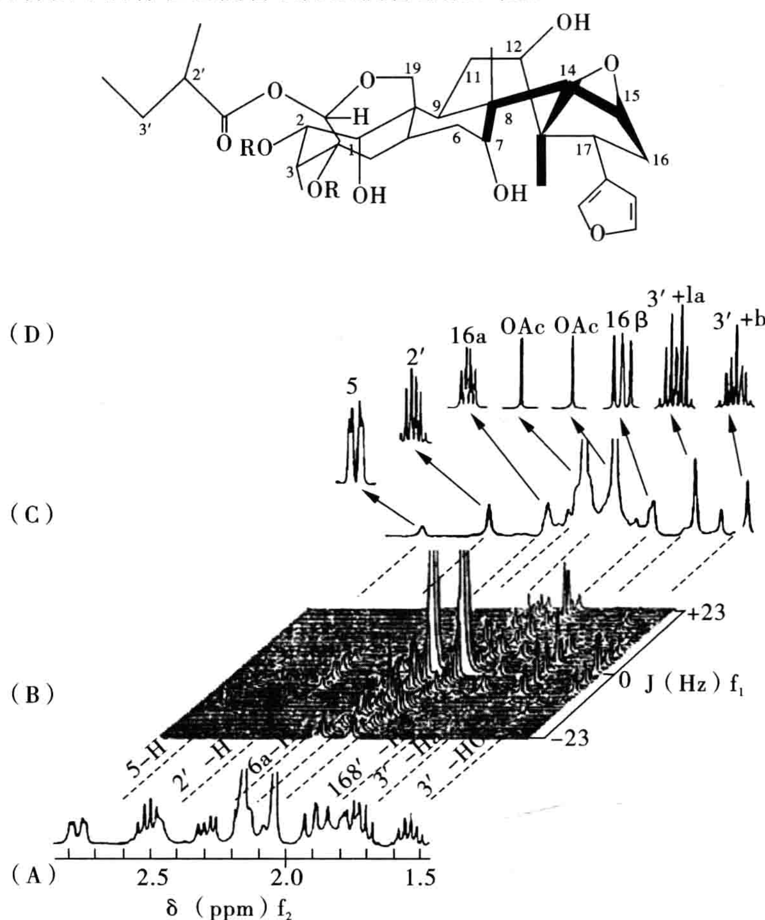


图 5.3　trichilin-A 的 2D J-分解^{1}H-NMR 谱(300 MHz,$CDCl_3$)的高场区 δ=1.5 ~2.8 部分;

(A)1D ^{1}H-NMR 谱;(B) 2D J-分解^{1}H-NMR 谱(立体透视图);(C) 2D J 分解谱在化学位移轴上的投影图(同核去偶谱);(D) 2D J 分解谱在各质子化学位移处的截面图

5.2.1.2 异核 2DJ-分解谱

异核 C-H 2DJ 分解谱(heteronuclear two-dimensional J-resolved, spectroscopy. HETERO-2D J)中可直接读出 C、H 间的偶合常数,它反映了 J 各个碳原子与直接相连和氢原子间的偶合裂分,甲基显四重峰,CH_2 显三重峰,CH 显双重峰,重碳显单峰。

异核 C-H 2DJ-分解谱的脉冲序列,与 J-调制自旋回波的脉冲序列类似。在发展期的中点,给^{13}C 核施加一个重聚焦脉冲,使化学位移重新聚焦,同时也消除了因磁场不均匀而引起的谱峰加宽,故在 f_2 轴上得到的谱峰反映了真正的峰宽。这是 J-分解谱的优点之一。

5.2.2 2D 相关谱

2D 相关谱可分为同核相关谱、异核相关谱及 NOE 相关谱等。应用前两种技术,可以帮助确定异核(通常为$^{13}C-^{1}H$)及同核($^{1}H-^{1}H$)之间的偶合关系。而 NOE 相关技术,则可用于分子立体结构的测定。

5.2.2.1 同核相关 2D-NMR 谱(homonuclear correlated spectroscopy,HOMO-COSY)

图 5.4 是 9,11-双脱氢-苯并[18]轮烯$^{1}H-^{1}H$ 同核相关谱$^{1}H-^{1}H$COSY。如将对角线上各信号向 f_1 或 f_2 轴投影,就相当于 1D-NMR 谱。对角线外的各点,称为交叉峰(cross peak),对称地出现在对角线两边。只要从各交叉峰平行于 f_1 和 f_2 轴向对角线作两条交线,由在对角线上的两交点,就可以确定质子偶合关系。如 E-D,E-F,B-C 之间的偶合等。图中只显示出邻位偶合相关。因远程偶合较弱,在此实验条件下不产生交叉峰。

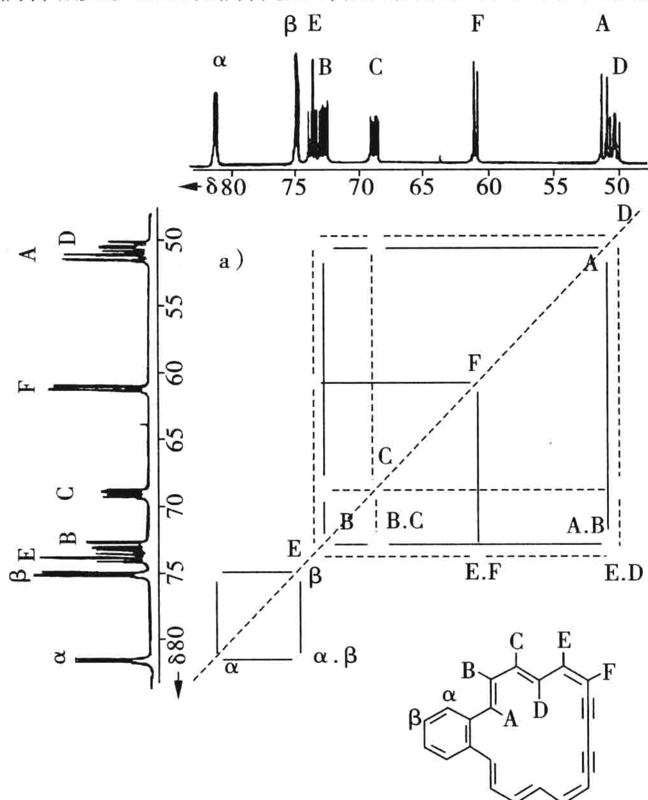


图 5.4 9,11-bisdehydro-benzo[18]annulene $^{1}H-^{1}H$COSY

$^1H-^1HCOSY$ 方法可在一次实验中获得所有质子偶合的信息，而且不像 1D-NMR 双共振实验要用干扰场 H_2，所以，$^1H-^1HCOSY$ 谱可清楚地显示出化学位移十分接近的质子间的偶合关系。

5.2.2.2 异核 2D-NMR 相关谱(heteronuclear correlated spectroscopy，HETERO-COSY)

应用 1D-NMR 技术确定 $^{13}C-^1H$ 间的相关归属时，一般采用质子选择性去偶法。对于化学结构复杂的分子进行这种测定，既费时又困难，而且当质子的共振峰相互重叠时，无法获得可靠的结果。用 $^{13}C-^1H$ 异核($^{13}C-^1HCOSY$)2D-NMR 相关谱方法，不仅可在一张图谱上表现出 ^{13}C、^1H 两者的化学位移，更为重要的是能够得到所有直接键合的 $^{13}C-^1H$ 相关信息，对解析 ^1H 谱和 ^{13}C 谱信号的归属有重要意义。

图 5.5 是胞嘧啶核苷的 $^{13}C-^1H$ 2D 相关谱，其清晰地显示出 C_6、C_5、$C_{1'}$、$C_{4'}$、$C_{3'}$、$C_{2'}$ 及 $C_{5'}$ 与其直接键合质子之间的化学位移相关关系。尽管在 1DH-NMR 谱中，$H_{3'}$ 与 $H_{2'}$ 的信号完全重叠，H_5 和 $H_{1'}$ 的信号也几乎重叠，但是在 2D $^{13}C-^1H$ COSY 谱中，原来相互重叠的 H 信号由分离良好的 ^{13}C 信号分散到二维平面(等高线图)，很清晰地反映出它们与碳的相连关系。C_4 和 C_2 不与质子直接相连，在 2D 相关谱中没有它们的信号。同理，NH_2 及 OH 也没有相关信号。从图中还可以看到每个相关信号的点都是扁形的，平行于 H 化学位移(f_1)的方向比较长。

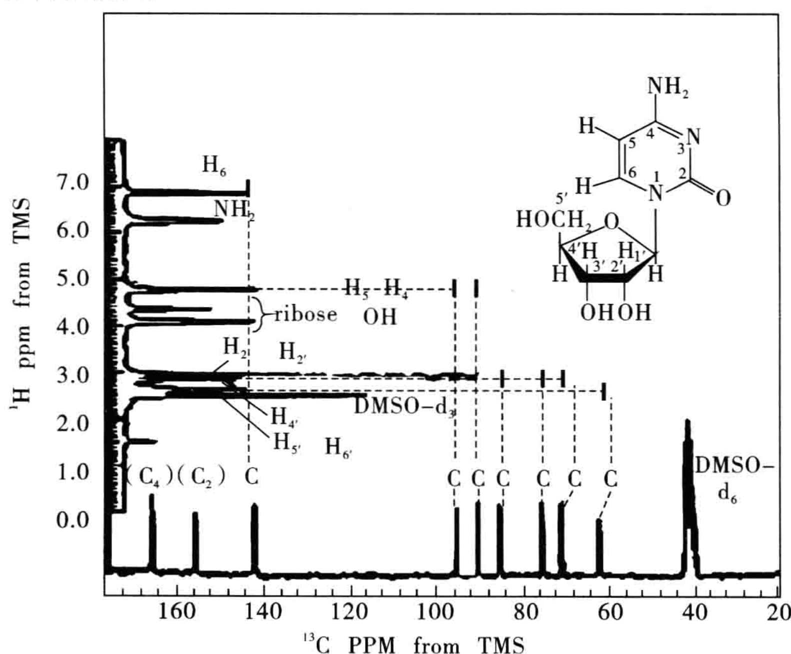


图 5.5 胞嘧啶核苷的 $^{13}C-^1H$ 2D 相关谱(50.3 MHz ^{13}C-NMR，DMSO-d_6)

5.2.2.3 NOE 相关 2D-NMR 谱(nuclear Overhauser enhancement spectroscopy，NOESY)

核 Overhauser 效应(nuclear Overhauser effect，NOE)，我们主要讨论的是狭义的分子内的核 Overhauser 效应。1953 年，Overhauser 研究金属钠的液氨(顺磁)溶液，当用一个

高频场使电子自旋发生共振并达到饱和时,核(^{23}Na)自旋能级粒子数的平衡分布被破坏,核自旋有关能级上粒子数差额增加很多,共振信号大为加强,这被称为 Overhauser 效应。

后来发现,若对分子中空间相距较近的两核(<5A)之一进行辐照,使之达到跃迁的饱和状态,此时记录另一核的核磁共振峰,可发现较无此辐照时,谱峰强度有所变化,这即是核的 Overhauser 效应。两个核空间距离相近是发生核 Overhauser 效应的充分条件,和它们相隔的化学键的数目无关。因此,NOE 成为研究立体化学的一个重要手段。

以谱学方法来研究立体化学课题,相对于非谱学方法具有显著的优点,而几种谱学方 法中,核磁共振是研究立体化学课题最有力的工具。其中主要采用三种方法:化学位移δ值的变化、偶合常数 J 值(与二面角的关系)和 NOE,这三种方法中 NOE 是最有效的。

检测 NOE 可以采用一维或二维方式,若采用一维方式,需选定某峰组,进行选择性照射,然后记录此时的图谱,扣除未照射时的常规氢谱而得的差谱(差谱中的谱峰可为正峰或负峰)称为 NOE 差谱。采用一维方式时,由于预先的选择性照射已使该跃迁达到饱和,是一种稳定态下的实验,故灵敏度高。但若要对有兴趣的基团或谱峰均进行选择性照射,不仅费时费力,还有可能遗漏某些信息,此时若采用二维方式,用一张二维谱表示出所有基团间的 NOE 作用,虽然灵敏度不够高,也是很有意义的方法。由于 NOE 对确定有机化合物(尤其是结构复杂的药物分子)结构、构型和构象的作用及对生物大分子能提供重要信息(如确定蛋白质分子在溶液中的二级结构),故 NOE 类谱在二维谱中占有重要地位。

5.2.3 2D-INADEQUATE(双量子谱)

通常的一维核磁共振实验只能检测 $\Delta m=\pm1$ 的单量子跃迁。采用特定的脉冲序列可以检出多量子跃迁,得到多量子跃迁的二维谱。

2D - INADEQUATE (2D incredible natural abundance double quantum transfer experiment)是确定碳原子连接顺序的实验。

从鉴定有机化合物结构的观点来看,用实验直接确定碳原子的连接顺序是最富吸引力的方法。前面已讨论过的 COSY 联合 H,C-COSY,可以找出碳原子的相互连接关系,但这需要完成两个实验,且当连接链中存在季碳原子时,会产生困难。用异核接力相关谱也可以找出碳原子的连接顺序,但接力的传递并非完全。因此从方法学的角度来看,INADEQUATE,特别是 2D-INADEQUATE 是最理想的方法。INADEQUATE 通过^{13}C-^{13}C的偶合从而找到它们之间的连接关系。但^{13}C 同位素的天然丰度只有 1.1%,两个^{13}C 核相连的几率就只有万分之一了,这意味着该方法的灵敏度较低。如图 5.6 所示 5α-雄甾烷的 2D-INADEQUATE 谱。

5.2.3.1 HMQC 和 HSQC

HMQC[(^{1}H-detected) heteronuclear multiple-quantum coherence,(检出^{1}H 的)异核多量子相干]和 HSQC[(^{1}H-detected) heteronuclear single-quantum coherence,(检出^{1}H 的)异核单量子相干]把^{1}H 核和与其直接相连的^{13}C 核关联起来,它们的作用相应于

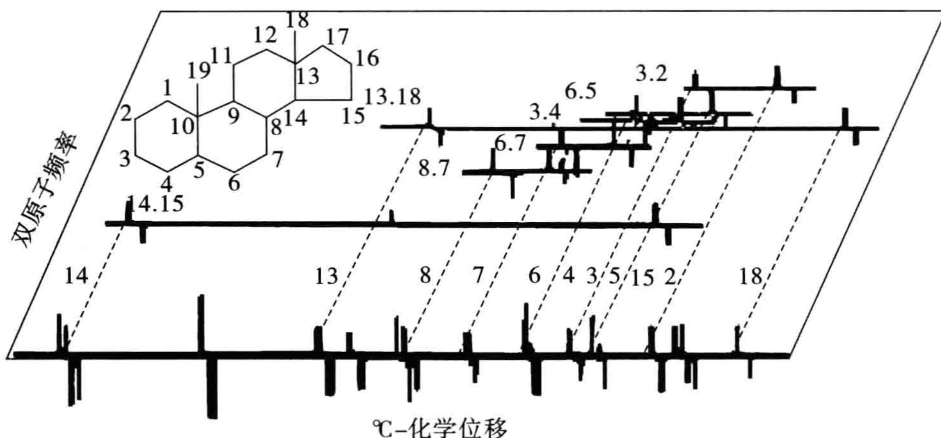


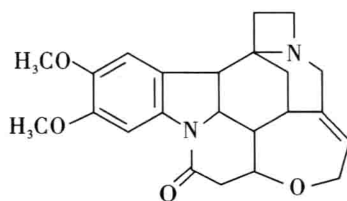
图 5.6　5α-雄甾烷的 2D-INADEQUATE 谱(立体透视图)

(由于灵敏度低,未能测出全部^{13}C-^{13}C 相关峰)

H,C-COSY。

HMQC 谱和 H,C-COSY 谱是相应的,都表示直接相连的^{1}H 和^{13}C 的相关。二者的差别在于 HMQC 的 F_2维是 δ_H,F_1维是 δ_C。而 H,C-COSY 谱中 F_2维是 δ_C,F_1维是 δ_H。在二维谱实验中,F_2维的分辨率比 F_1维的分辨率好得多,因 F_2维的分辨率决定于所用数据点的多少,而 F_1维的分辨率决定于 t_1的数目,后者远小于前者,因此二维谱 F_1方向的分辨率比 F_2维要差很多。HMQC 的 F_1维(δ_C)分辨率差是其较大的缺点,因而若是样品量较多,宜作 H,C-COSY。除上述原因之外,在 HMQC 谱的 F_1方向还会显示^{1}H-^{1}H 之间的偶合裂分,它进一步降低 F_1维的分辨率,也使灵敏度下降。由于这个原因,HMQC 近来常由 HSQC 所代替。

图 5.7 显示 Brucine 的 HSQC 谱。brucine 的结构与 strychnine 很类似(仅在苯环上多了两个甲氧基的取代)。图是相敏谱,正、负峰分辨清楚。从前述可知,HMQC 和 HSQC 谱除在 F_1维可能有微小的差别之外,二者外观是很近似的。



5.2.3.2　HMBC

HMBC[(^{1}H-detected) heteronuclear multiple-bond correlation,(检出^{1}H 的)异核多键相关]把^{1}H 核和远程偶合的^{13}C 核关联起来帮助确定相隔 2-3 键的^{13}C、^{1}H 关系,其读谱方法与 HMQC、HSQC 相同。图 5.8 显示了 brucine 的 HMQC 谱(高场部分)。

随着核磁共振波谱仪频率的提高、探头的改进以及一些新的实验手段的引入,2D-INADEQUATE 方法现在已经成为有机合成化合物、生物合成产物及天然产物结构分析的

常规手段之一。

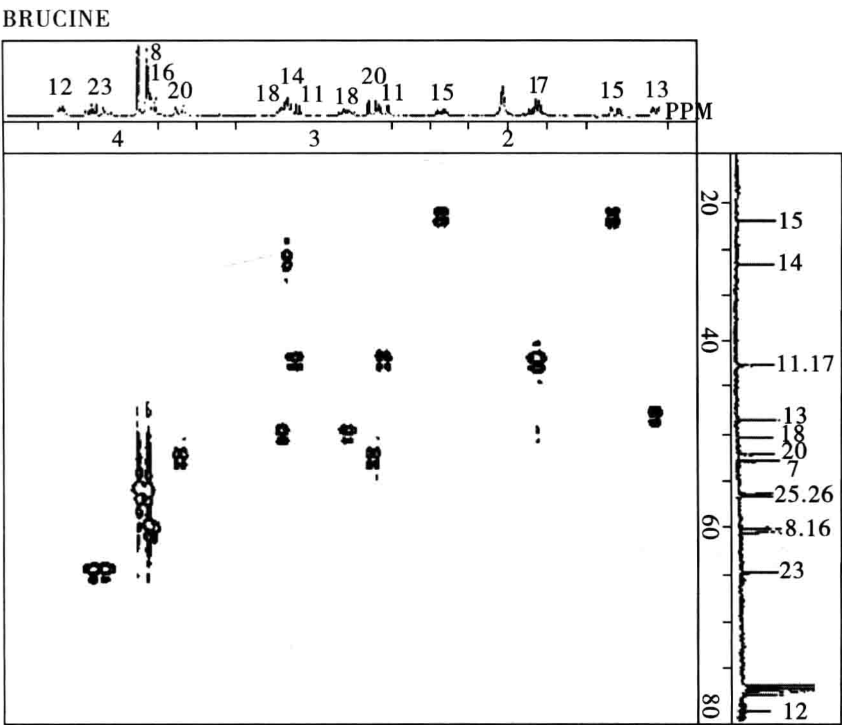


图 5.7　Brucine 的 HSQC 谱(高场部分)

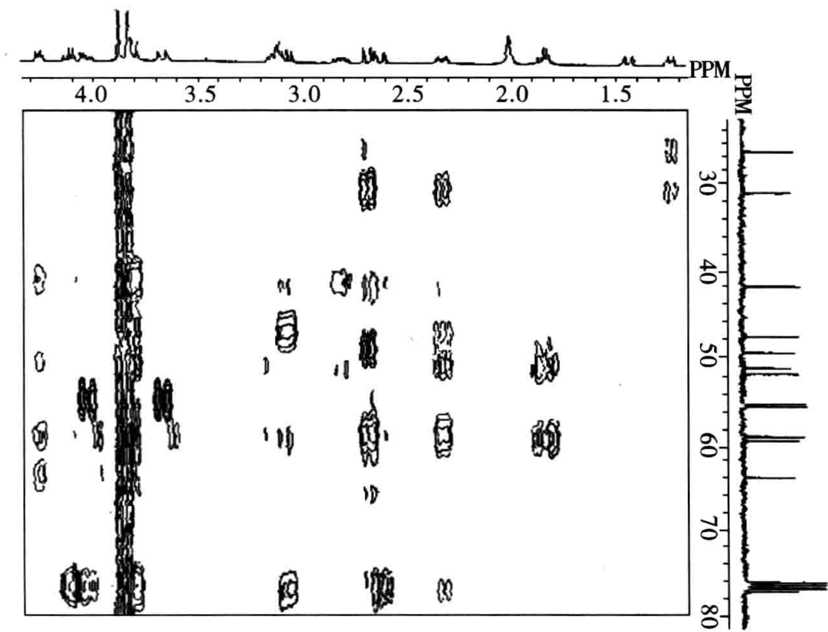


图 5.8　brucine 的 HMBC 谱(高场部分)

6 质谱

6.1 质谱基本知识

质谱法(Mass Spectrometry,MS)是将样品的分子或原子断裂成一系列离子,并对这些离子按其质荷比(m/z)的不同进行分离测定,从而进行结构分析的一种方法。它与前面已经介绍过的红外、紫外和核磁共振法一样,可以得到反映样品结构信息的谱图(质谱图),所以,在结构解析上,将这四种图谱称为“四大谱”。

在有机结构鉴定的四大谱中,质谱具有四大突出的优点:①高灵敏度,样品用量少。质谱测定样品的最小用量可为 10 ~ 15 g;②是唯一可以直接确定分子量、分子式的波谱方法,而分子式对推测结构至关重要;③分析速度快,可实现多组分同时测定;④应用广泛,能够与多种色谱仪联用进行定性定量分析。

目前,质谱法是进行相对分子质量、分子式的确定,同系物的分辨,分子结构分析不可缺少的分析手段。从 20 世纪 60 年代开始,质谱就广泛地应用于有机物的测定。尤其是在只有微量化合物时,质谱差不多是唯一能够解决结构的办法。另外,随着科学技术的发展,质谱仪已经实现了与不同的分离仪器的联用。例如气相色谱与质谱的联用,液相色谱与质谱的联用,毛细管电泳与质谱的联用等等,这些联用技术已经成为有机化合物分离、结构测定及定性和定量分析的重要方法。质谱法测定的对象包括同位素、无机物、有机化合物、生物大分子以及聚合物,因此可广泛地应用于化学、生物化学、生物医学、药物学、生命科学以及工、农、林业、地质、石油、环保、公安、国防等领域。质谱技术在生命科学领域的应用,更为质谱的发展注入了新的活力,形成了独特的生物质谱技术。目前质谱仪已成为多数研究室及分析实验室的标准仪器之一。

质谱仪种类非常多,工作原理和应用范围也有很大的不同。从应用角度,质谱仪可以分为下面几类:

(1)有机质谱仪。由于应用特点不同又分为:气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)、液相色谱-质谱联用仪(LC-MS)。其他有机质谱仪主要有:基质辅助激光解吸飞行时间质谱

仪(MALDI-TOFMS)、傅立叶变换质谱仪(FT-MS)。

(2)无机质谱仪。包括火花源双聚焦质谱仪、感应耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)、二次离子质谱仪(SIMS)。

(3)同位素质谱仪。主要用于同位素的测量。

(4)气体分析质谱仪。主要有呼气质谱仪、氦质谱检漏仪等。以上的分类并不十分严谨。因为有些仪器带有不同附件,具有不同功能。例如,一台气相色谱-双聚焦质谱仪,如果改用快原子轰击电离源,就不再是气相色谱-质谱联用仪,而称为快原子轰击质谱仪(FAB-MS)。另外,有的质谱仪既可以和气相色谱相连,又可以和液相色谱相连,因此也不好归于某一类。

在以上各类质谱仪中,数量最多、用途最广的是有机质谱仪。因此本章主要介绍有机质谱。除上述分类外,有机质谱还可以从质谱仪所用的质量分析器的不同,把质谱仪分为磁质谱仪(SECTOR)、四级杆质谱仪(Q-MS)、飞行时间质谱仪(TOF-MS)、离子阱/线型离子阱质谱仪(IT/LTQ-MS)、傅立叶变换离子回旋共振质谱仪(FTICR-MS)和静电场轨道阱质谱仪(Orbitrap-MS)。

早在19世纪末(1886年),E. Goldstein在低压放电试验中观察到正电荷粒子,随后W. Wein发现正电荷粒子束在磁场中发生偏转,这些观察结果为质谱的诞生提供了准备。

20世纪初,质谱法的发明者——被誉为现代质谱学之父的英国科学家J. J. Thomson(1906年获诺贝尔物理学奖)开展了正电荷离子束的物理学研究,从而发明了质谱法。他利用低压放电离子源所产生的具有高速度的正电荷离子束,通过一组电场和磁场,这时不同质荷比的正电荷离子能按不同质量而发生曲率不同的抛物线轨道偏转,依次到达检测器,在感光干板上被记录下来。他的这种最早的质谱仪器示意图如图6.1所示。

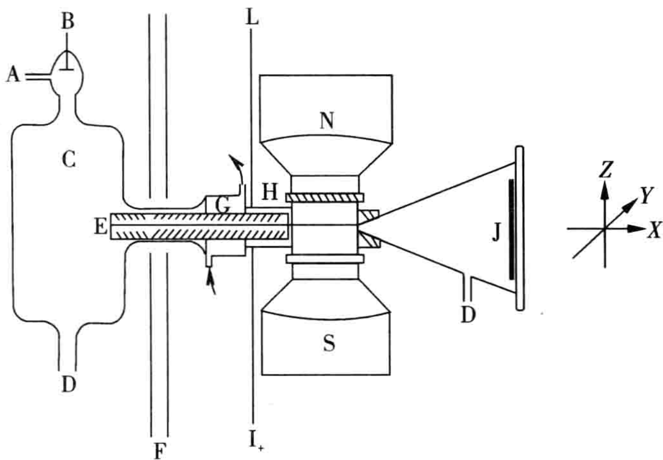


图6.1　Thomson 质谱仪示意图

A. 气体人口;B. 阳极;C. 放电管;D. 去抽空泵;E. 阴极;F. 磁屏蔽;G. 冷却水套;H. 绝缘体;I. 电场引线;J. 照相感光检测器

在20世纪30年代末,由于石油工业的发展,需要测定油的成分。通常用蒸馏的方法

先分离这些烃类混合物,然后再分别测定其折光率的方法来分析它们。这通常要花数天时间。20 世纪 40 年代初开始将质谱用于石油工业中烃的分析,并大大缩短了分析时间。1942 年,世界上出现了第一台商品质谱仪,主要用于石油精炼和橡胶工业。

在相当长的一段时间内,质谱主要应用于分析同位素。而有机质谱研究的真正兴起是在 50 年代以后,这段时期,有机质谱的研究朝着两方面发展,其一是研究有机物离子裂解机理,如 50 年代中期(1956),美国化学家康奈尔大学教授 Fred. W. Mclaffety(1923-)发现的六元环 γ-H 转移重排(麦氏重排)裂解机理是这方面的突出代表;另一方面是运用质谱推导有机分子结构。人们在阐明未知化合物的结构时,虽然可以使用一整套光谱技术,但是有时受条件的限制,能使用的光谱技术却是有限的。而质谱由于需要样品量少,对于测定非常稀贵的天然产物分子结构有着独到之处。如运用质谱配合红外光谱就测出了生物碱白坚木瑞素的结构(图 6.2)。

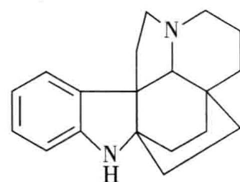


图 6.2 白坚木瑞素的结构

自 20 世纪 50 年代中期至 70 年代中期的 20 年间,有机质谱迅速发展成为测定有机化合物相对分子质量和结构的强有力工具。但在 70 年代中期以前,有机质谱主要用于分析研究相对分子质量小于 1000 Da(Da,道尔顿,为非法定单位,$1Da = 1u = 1.66054\times10^{-27}$ kg)的有机分子。

随着科学技术的进步,1974 年,出现了等离子体解析质谱法(plasma desorption mass spectrometry,PD-MS),1981 年,出现了快原子轰击质谱法(fast atom bombardment mass spectrometry,FAB-MS),有机质谱开始分析研究极性大、热不稳定的多肽和小蛋白质等。值得指出的是在 1988 年,出现了电喷雾电离质谱法(electrospray ionization mass spectrometry,ESI-MS)和基质辅助激光解析电离飞行时间质谱法(matrix-asisted laser desorption ionization time of flight mass spectrometry,MALDI-TOF-MS),傅立叶变换质谱法(Fourier transform mass spectrometry,MALDI-FTMS)开创了有机质谱分析研究生物大分子的新领域。ESI-MS 和 MALDI-MS 的出现使传统的主要用于小分子物质研究的质谱技术发生了革命性的变革。它们具有高灵敏度和高质量检测范围,使得在 10^{-12} 甚至 10^{-15} 的水平上准确地分析相对分子质量高达几万到几十万的生物大分子成为可能,从而使质谱技术真正走入了生命科学的研究领域,并得到迅速的发展,有机质谱跨出近代结构化学和分析化学的领域而进入了生物质谱的范畴,也就是进入了生命科学的范畴。近年来有关生物质谱的国际会议频频举行,生物质谱已成为现代科学前沿的热点之一。

质谱在生物分子的测定中,以其快速、准确、灵敏等优点受到生物学家的关注,使得质谱技术成为近些年来发展较为迅速的生物分析技术之一。传统的测定结构的方法如 X 射线晶体衍射法、核磁共振波谱法虽可直接或间接地确定蛋白质分子中所有原子的位置,但因仪器的要求特殊,许多蛋白质分子尚不能被测定。其他方法如圆二色光谱及荧光、红外、拉曼光谱等提供的结构信息较少。在质谱技术中,利用一些先进的软电离技术可以使生物大分子电离产生气相离子,获得蛋白质分子的共价结构信息,最近几年,在对生物大分子及其复合物的非共价结构研究方面也取得了很大进展。

质谱在蛋白质分析方面,目前主要用于蛋白质相对分子质量的测定、蛋白质组研究、

肽指纹图谱(Peptide Mass Fingerprinting,PMF)测定、天然和生物合成蛋白质突变体分析、蛋白质翻译后修饰的测定、配位体结合的研究等等。常规的相对分子质量测定主要有渗透压法、光散射法、超速离心法、凝胶层析及聚丙烯酸胺凝胶电泳等。这些方法存在样品消耗量大,精确度低,易受蛋白质的形状影响等缺点。对肽序列的测定往往要通过串联质谱技术才能达到分析目的,它采用不同的质谱技术选择具有特定质荷比的离子,并对其进行碰撞诱导解离,通过推断肽片的断裂,即可推导出肽序列。

现代质谱技术自诞生以来在多肽及蛋白质的研究中获得了极大的成功,于是人们开始尝试着将质谱技术用于核酸的研究工作。近年来合成寡核苷酸及其类似物作为反义治疗剂在病毒感染和一些癌症的治疗方面有着良好的前景,寡核苷酸作为药物,其结构特征必须进行确证。常规的色谱或电泳技术只能对其浓度和纯度进行分析,而对其碱基组成、序列等结构信息却无能为力。ESI 和 MALDI 质谱技术的出现为寡核苷酸及其类似物的结构和序列分析提供了强有力的方法,它是将被测寡核苷酸样品先用外切酶从 3′或 5′端进行部分降解,在不同时间内分别取样进行质谱分析,获得寡核苷酸部分降解的分子离子峰信号,通过对相邻两个碎片分子质量进行比较,可以计算出被切割的核苷酸单体分子质量,将其与四个脱氧核苷酸的标准相对分子质量进行对照,就可以读出寡核苷酸的序列。由于 MALDI 技术分辨率的问题,使得其更适合于碱基数较少的短链核酸的分析。1995 年,M. L. Vestal 等把离子延迟引出(lon Delayed Extraction, DE)技术应用于 MALDI-MS 中,不但提高了 MALDI-MS 的分辨率,而且也开创了质谱应用于 DNA 研究领域的新局面。

除了应用于蛋白质和核酸研究以外,质谱在医药方面的应用日益受到人们的重视,如对药物代谢产物的动态分析、癌细胞蛋白质的鉴定、同位素标记物的检测等。另外用选择离子技术(selected monitoring)分析超微量体液中的"标记化合物",作为癌症的早期诊断手段(cancer marker analysis),高效液相色谱与质谱联用是药代动力学分析的好方法。20 世纪 90 年代后,ESI-MS 和 MALDI-MS 用于生物分子间非共价键相互作用的研究,为药物—受体作用提供了直接证明,更有望用于高通道筛选(high throughput screening)有效药物,对促进新药研究将发挥重要作用。随着生物工程技术的发展,大量的生物工程产品不断出现,传统的测定相对分子质量及纯度的方法已不能担当此重任,现在人们把 MALDI-TOF-MS 应用于此领域,得到了很好的效果,这为基因工程产品的检测研究又开辟了一条新途径。

特别是 2005 年由 ThermoFisher 公司推出的 LTQ-Orbitrap-Ms 是一个重大突破,第一次实现了低分辨和高分辨平行检测功能,使得在一个质谱平台上兼备领先的高分辨和多级质谱测量能力,能快速灵敏地对一个化合物的结构做更全面的描述,提供详细、高质量的质谱信息。自 Orbitrap-Ms 上市以来,便被广泛地应用于蛋白组学、代谢组学以及高通量的定量研究。随着性能不断改进,Orbitrap-Ms 越来越成为蛋白组学、代谢组学等前沿领域研究不可缺少的重要工具。

为了解决生命科学中复杂体系内微量成分的分析,近年来,质谱与各种色谱的联用技术发展迅速,如高效液相色谱-电喷雾电离质谱联用(HPLC-ESI-MS)、毛细管电泳-电喷雾电离质谱联用(CE-ESI-MS)等,从而发展了微量电喷雾电离接口技术。随着科学技

术的进步，质谱必将成为生命科学研究中非常重要的工具，其研究成果也将大大丰富人类蛋白质组、基因组的研究，并将使人类对生命的本质，其发生发展过程的认识达到一个前所未有的新高度。

6.2 质谱仪器

质谱仪是一类能使物质粒子离子化成带电离子并通过适当的电场、磁场将它们按空间位置、时间先后或者轨道稳定与否实现质荷比分离，并检测强度后进行物质分析的仪器。质谱仪由以下几部分组成：进样系统、离子源、质量分析器、检测器、计算机控制系统和真空系统。为了获得离子的良好分析，必须避免离子损失，因此凡有样品分子及离子存在和通过的地方，必须处于真空状态。其中，离子源是将样品分子电离生成离子的装置，也是质谱仪最主要的组成部件之一。质量分析器是使离子按不同质荷比大小进行分离的装置，是质谱仪的核心部件。各种不同类型的质谱仪最主要的区别通常在于采用了不同的离子源和分析器。

6.2.1 真空系统

质谱仪的离子产生及经过系统必须处于高真空状态（一般离子源真空度应达 $1.3\times10^{-4}\sim1.3\times10^{-5}$ Pa，质量分析器中应达 1.3×10^{-6} Pa）。若真空度过低，则会造成离子源灯丝损坏、本底增高、副反应过多，从而使图谱复杂化、干扰离子源的调节、加速极放电等问题。为了保证离子源中灯丝的正常工作，保证离子在离子源和分析器正常运行，消减不必要的离子碰撞，散射效应，复合反应和离子-分子反应，减小本底与记忆效应，因此，质谱仪的离子源和分析器都必须处在优于 10^{-5} mbar 的真空中才能工作。也就是说，质谱仪都必须有真空系统。一般真空系统由机械真空泵和扩散泵或涡轮分子泵组成。机械真空泵能达到的极限真空度为 10^{-3} mbar，不能满足要求，必须依靠高真空泵。扩散泵是常用的高真空泵，其性能稳定可靠，缺点是启动慢，从停机状态到仪器能正常工作所需时间长；涡轮分子泵则相反，仪器启动快，但使用寿命不如扩散泵。但由于涡轮分子泵使用方便，没有油的扩散污染问题，因此，近年来生产的质谱仪大多使用涡轮分子泵。涡轮分子泵直接与离子源或分析器相连，抽出的气体再由机械真空泵排到体系之外

6.2.2 进样系统

进样系统的目的是高效重复地将样品引入到离子源中并且不能造成真空度的降低。目前常用的进样装置有三种类型：间歇式进样系统、直接探针进样及色谱进样系统。一般质谱仪都配有前两种进样系统以适应不同的样品需要。

间歇式进样系统可用于气体、液体和中等蒸汽压的固体样品进样，典型的设计如图6.3所示。

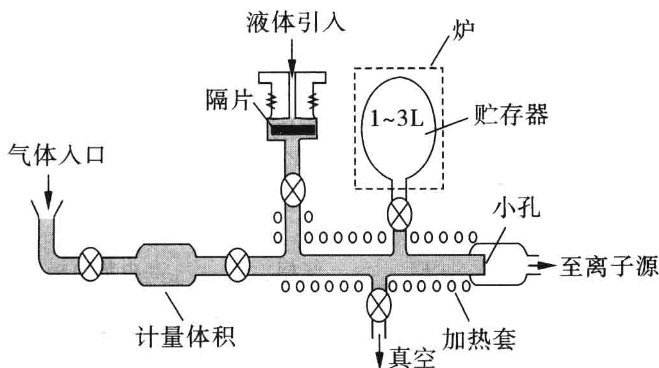


图 6.3　典型的间歇式进样系统

通过可拆卸式的试样管将少量(10 ~ 100 μg)固体和液体试样引入试样贮存器中,由于进样系统的低压强及贮存器的加热装置,使试样保持气态。实际上试样最好在操作温度下具有 1.3 ~ 0.13 Pa 的蒸汽压。由于进样系统的压强比离子源的压强要大,样品离子可以通过分子漏隙(通常是带有一个小针孔的玻璃或金属膜)以分子流的形式渗透过高真空的离子源中。

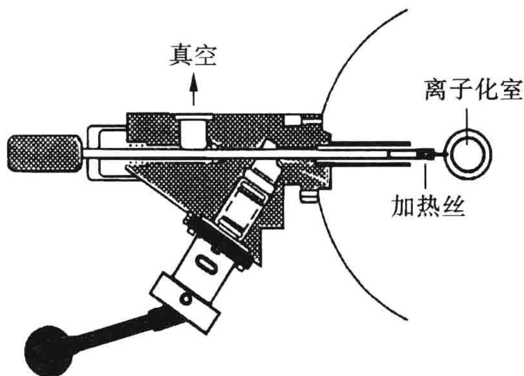


图 6.4　直接探针引入进样系统

直接探针进样对那些在间歇式进样系统的条件下无法变成气体的固体、热敏性固体及非挥发性液体试样,可直接引入到离子源中,图 6.4 所示为一直接引入系统。

色谱联用导入样品是指当质谱与色谱联用时,进样系统则由它们的“接口”所代替,“接口”的作用是除去色谱流出的大量流动相,将样品导入高真空的质谱仪中。目前常见的有 GC-MS 和 HPLC-MS。

6.2.3　电离方式和离子源

电离源的功能是将进样系统引入的气态样品分子转化成离子。由于离子化所需要的能量随分子不同差异很大,因此,对于不同的分子应选择不同的离解方法。通常称能给样品较大能量的电离方法为硬电离方法,而给样品较小能量的电离方法为软电离方法,后一种方法适用于易破裂或易电离的样品。近些年来,生物大分子的分析对质谱的电离方式提出了更高的要求,新的离子源不断出现。

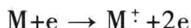
离子源是质谱仪的心脏,可以将离子源看作是比较高级的反应器,其中样品发生一系列的特征降解反应,分解作用在很短时间(~1 μs)内发生,所以可以快速获得质谱。许多方法可以将气态分子变成离子,它们已被应用到质谱法研究中,表 6.1 列出了各种离子源的基本特征。

表 6.1 质谱研究中的几种离子源

名称	简称	类型	离子化试剂	应用年代
电子轰击离子化 (Electron Bomb Ionization)	EI	气相	高能电子	1920
化学电离 (Chemical Ionization)	CI	气相	试剂离子	1965
场电离 (Field Ionization)	FI	气相	高电势电极	1970
场解吸 (Field Desorption)	FD	解吸	高电势电极	1969
快原子轰击 (Fast Atom Bombandment)	FAB	解吸	高能离子	1981
二次离子质谱 (Secondary Ion MS)	SIMS	解吸	高能离子	1977
激光解吸 (Laser Desorption)	LD	解吸	激光束	1978
电流体效应离子化(离子喷雾) (Electrohydrodynamic Ionization)	EH	解吸附	高场	1978
热喷雾离子化 (Thermospray Ionization)	ES		荷电微粒能量	1985
基质辅助激光解吸离子化 (Matrix-assisted laser desorption ionization)	MALDI	解吸	激光束	1988
电喷雾离子化 (Electrospray ionization)	ESI	解吸	电场	1989

6.2.3.1 电子轰击电离源(Electronimpact Ionization,EI)

这是应用最普遍、发展最成熟的一种电离方法。电子轰击电离源是利用直热式阴极发射的具有一定能量的电子去轰击气体状态的分子或原子,使其电离。是使用高能电子束从试样分子中撞出一个电子而产生正离子,即



$$M+e \rightarrow M^{\cdot +}+2e$$

式中,M 为待测分子,$M^{\cdot +}$ 为分子离子或母体离子。

这种离子源能电离挥发性化合物、气体和金属蒸气,是质谱仪中广泛采用的一种离子源。EI 源具有以下优缺点:①要求被分析样品具有一定的挥发性;②有些类型的化合物在 EI 源中得不到分子离子峰;③产生的碎片离子多,有利于结构分析。EI 源适用于气体和易挥发的固体试样,不适合难挥发和热不稳定的样品。

图 6.5 是典型的电子轰击离子源的结构示意图。用钨或铼制成的灯丝在高真空中被电流炽热,发射出电子。在电离盒与灯丝之间加一电压(正端在电离盒上),这个电压被称为电离电压。电子在电离电压的加速下经过入口狭缝进入电离区。样品汽化后在电离区与电子作用,一些分子获得足够能量后丢失一个电子形成正离子。在永久磁铁的磁场作用下,电子束在电离区做螺旋运动,增大与中性分子的碰撞概率,从而使电离效率

提高。在 EI 状态下,样品分子约有 1/1000 发生电离。

尽管不同物质的电离效率有差异,但是当电子能量为 50 ~ 100 eV 时,大多数分子可以获得好的电离。而有些分子离子由于形成时获能不足,难以发生碎裂作用,而可能以分子离子被检测到。在灯丝和阳极之间加入约 70 V 电压,获得轰击能量为 70 eV 的电子束(一般有机化合物分子中共价键电离电位约 10 eV),它与进样系统引入气体束发生碰撞而产生正离子。正离子在第一加速电极和反射极间的微小电位差作用下通过第一加速电极狭缝,至质量分析器电极狭缝,而第一加速极与第二加速极之间的高电位使正离子获得其最后速度,经过狭缝进一步准直后进入质量分析器。

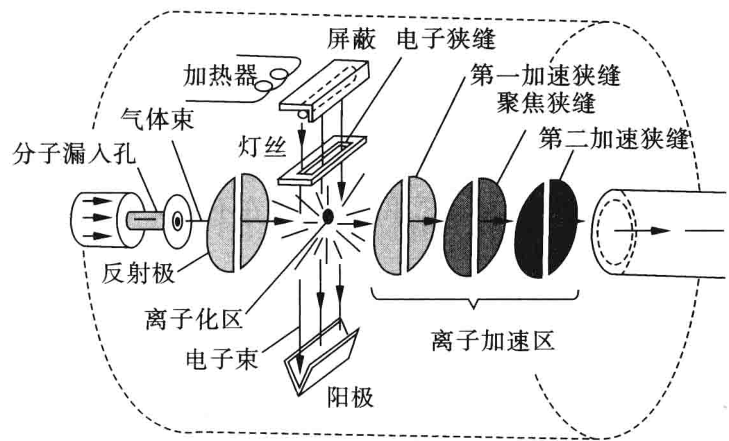


图 6.5 电子轰击离子源的结构

电子能量是直接影响样品的谱图的因素,例如图 6.6 是不同能量下得到的苯甲酸的质谱图,由图可知,不同的能量大小直接决定了样品分子碎裂的程度。由于在 70 eV 下,大多数有机化合物灵敏度接近最大值,而且分子离子的碎裂不受电子能量的细小变化的影响,一般标准质谱谱库中所给出有机化合物的 EI 谱图所用能量均为 70 eV,因此在对照标准谱图时应注意所用能量是否相同。

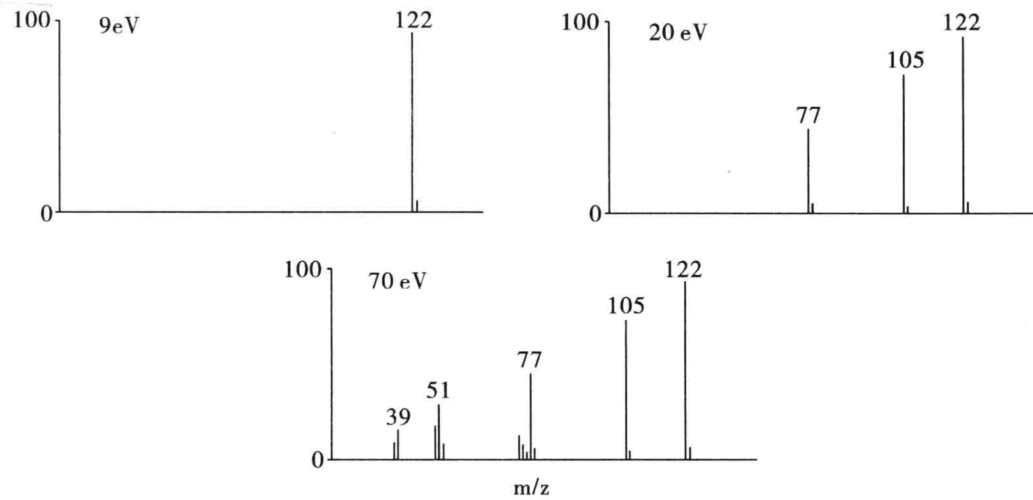


图 6.6 不同能量下获得的苯甲酸的质谱图

6.2.3.2 化学电离(Chemical Ionization,CI)源

在质谱中可以获得样品的重要信息之一是其相对分子质量。但经电子轰击产生的$M^{+\cdot}$峰,往往不存在或其强度很低。必须采用比较温和的电离方法,其中之一就是化学电离法。化学电离法是引入大量的试剂气(甲烷、氮气、氦气、氨等),使样品分子与电离电子不直接作用。试剂气分子被电子轰击电离后产生的活性反应离子与样品分子发生离子—分子反应而使样品分子电离,其优点是能够得到强的准分子离子(Quasi-molecular ion,QM^+)峰,碎片离子较少,但化学电离源也必须首先使样品汽化,然后再电离,因此不能测定热不稳定和难挥发的化合物。

在20世纪50年代,Talrose 和 Field 两个研究组在研究甲烷的电子轰击电离时均观察到非经典的CH_5^+离子,Munson 和 Field 于1966年正式提出了化学电离技术。化学电离源由于是通过分子-离子反应使样品电离的方法,电离中需要反应气体。CI 源得到的离子多数是准分子离子,即$[M+H]^+$,分子断裂的碎片较少,有利于测定化合物的相对分子质量,不利于化合物的结构解析。邻苯二甲酸二辛酯在不同离子源所得质谱图如图6.7所示。

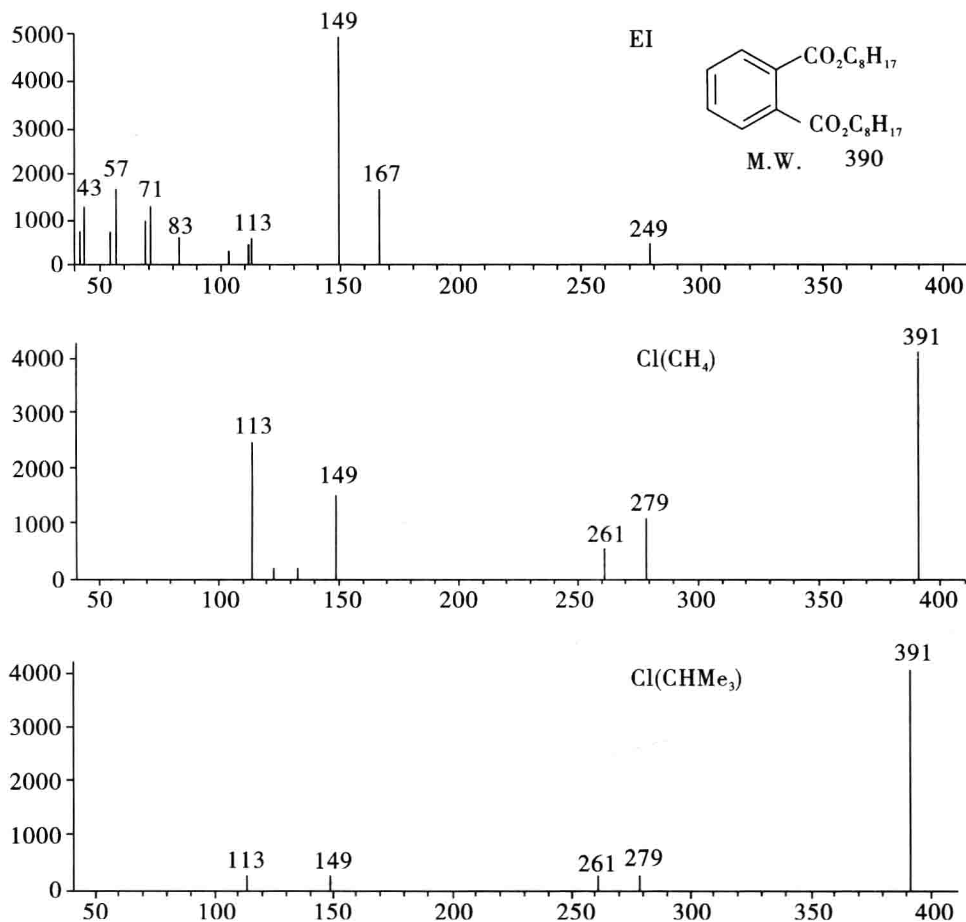
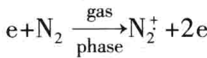
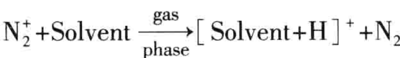


图6.7 邻苯二甲酸二辛酯的 EI 和 CI 质谱图

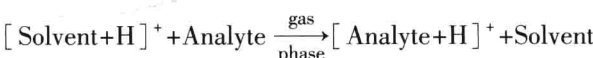
化学电离源在结构上与 EI 源没有太大差别。CI 源一般在 $1.3\times10^2 \sim 1.3\times10^3$ Pa 压强下工作(现已发展出大气压下化学电离技术),需要有更好的气密性。商品质谱仪一般采用组合 EI/CI 离子源。化学电离可以使用多种不同的单一或混合试剂气。不同试剂气的反应离子不同,与样品的离子—分子反应可能是电荷交换、质子转移或氢负离子转移。



$$e+N_2 \xrightarrow[\text{phase}]{\text{gas}} N_2^{+}+2e$$



$$N_2^{+}+\text{Solvent} \xrightarrow[\text{phase}]{\text{gas}} [\text{Solvent}+H]^{+}+N_2$$

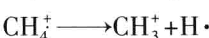


$$[\text{Solvent}+H]^{+}+\text{Analyte} \xrightarrow[\text{phase}]{\text{gas}} [\text{Analyte}+H]^{+}+\text{Solvent}$$

以 CH_4 为例,首先用高能电子进行电离产生 CH_5^+ 和 $C_2H_5^+$,即



$$CH_4+e \longrightarrow CH_4^{+}+2e$$



$$CH_4^{+} \longrightarrow CH_3^{+}+H\cdot$$

CH_4^+ 和 CH_3^+ 很快与大量存在的 CH_4 分子起反应,即



$$CH_4^{+}+CH_4 \longrightarrow CH_5^{+}+CH_3\cdot$$



$$CH_3^{+}+CH_4 \longrightarrow C_2H_5^{+}+H_2$$

CH_5^+ 和 $C_2H_5^+$ 不与中性甲烷进一步反应,一旦小量(试样与甲烷之比为 1∶1000)样品导入离子源,试样分子(SH)发生下列反应:



$$CH_5^{+}+SH \longrightarrow SH_2^{+}+CH_4$$



$$C_2H_5^{+}+SH \longrightarrow S^{+}+C_2H_6$$

然后 SH_2^+ 和 S^+ 可能碎裂,产生质谱。由 $[M+H]^+$ 或 $[M-H]^+$ 离子很容易测得其相对分子质量。化学电离法可以大大简化质谱,若采用酸性比 CH_5^+ 更弱的 $C_4H_9^+$(由异丁烷)、NH_4^+(由氨)、H_3O^+(由水)的试剂离子则可更进一步简化。

6.2.3.3 场致电离(Field Ionization,FI)和场解吸(Field Desorption,FD)离子源

FI 和 FD 离子源产生于 20 世纪 60 年代,相继用于质谱分析。其原理是基于应用强电场可以诱发样品电离。FI 由电压梯度为 $10^7 \sim 10^8$ V · cm^{-1} 的两个尖细电极组成。流经电极之间的样品分子由于价电子的量子隧道效应而发生电离。电离后被阳极排斥出离子室并加速经过狭缝进入质量分析器。阳极前端必须非常尖锐才能达到电离所要求的电压梯度,通常采用经过特殊处理的电极,在电极表面制造出一些微碳针(<1 μm),大量的微碳针电极称为多尖陈列电极,在这种电极上的电离效率比普通电极高几个数量级。图 6.8 是典型的场致电离离子源的结构示意图。

场致电离离子化是一种温和的技术,产生的碎片很少。碎片通常是由热分解或电极附近的分子-离子碰撞反应产生的,主要为分子离子和 $[M+1]^+$ 离子。结构分析中,往往最好同时获得场致电离源或化学电离源产生的质谱图和用电子轰击源的质谱图,而使获得的相对分子质量及分子结构的信息相互补充。

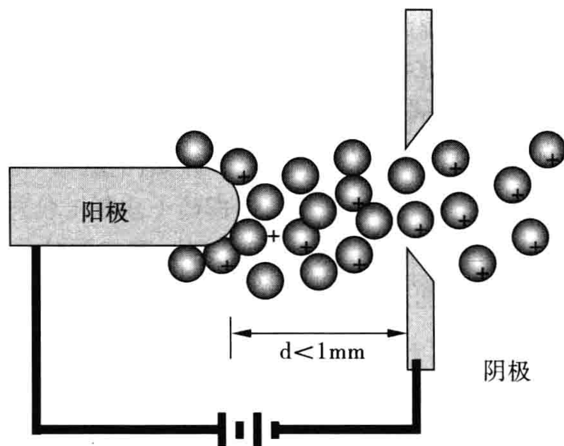


图 6.8 典型的场致电离离子源的结构示意图

对液体和固态样品进行 FI 时，仍需要汽化，FD 则没有汽化的要求。FD 是采用强电场使试样分子或原子不经汽化而直接被电离，常给出 $M^{+\cdot}$ 或$[M+H]^+$离子，当有痕量盐存在时可以生成加合离子，如$[M+Na]^+$，$[M+K]^+$等。显然 FD 的优点是特别适合于对难汽化和热稳定性差的样品作定性鉴定和结构测定；扩大了质谱的分析范围，如肽类化合物、糖、有机酸的盐、有机金属化合物等。FI 和 FD 共同特点是形成的分子离子峰没有过多的剩余内能，减少了分子离子进一步裂解的几率，增加了分子离子峰的丰度，但得到的碎片离子峰比较少。

6.2.3.4 快原子轰击(Fast Atom Bombardment, FAB)和液体二次离子质谱(Liquid Secondary Ion Mass Spectrometry, LSIMS)

以高能量的初级离子轰击表面，再对由此产生的二次离子进行质谱分析是材料表面分析的一种重要方法。在此基础上发展起来的两种十分相似的电离技术，即快原子轰击和液体二次离子质谱。这两种技术均采用液体基质负载样品，其差异仅在于初级高能量粒子不同，前者使用中性原子束，后者使用离子束。FAB 使用原子束是为了避免向有高电压的离子源引入带电粒子可能引起的麻烦，尽管后者证实，初级粒子束的电荷对二次离子的强度和寿命以及谱图的质量均无任何影响。

LSIMS 离子源的原理是初级粒子束由原子枪(或离子枪)发射后打击表面上涂布着样品的金属靶，把大量能量传递给样品外层表面的分子：电离产生的二次离子被引入质量分析器中进行分析。若将固体样品直接置于靶上，表面的损坏使得二次离子流迅速下降。采用液体基质负载样品使表面的缺损不断得以更新，二次离子流维持恒定的时间大大延长(>30 min)。

受到 LISMS 的启示，20 世纪 80 年代发展出了新的离子源 FAB。FAB 离子源是将试样分散于一种底物(常用甘油)中，将试样溶液涂布在一个金属靶上，用数千电子伏特的快速惰性气体粒子对准靶心攻击。这时原来的离子，都被"溅射"而进入气相，并被导入偏转区而被测量。得到的是准分子离子峰$[M+H]^+$，当有金属盐存在时可以生成$[M+Na]^+$、$[M+K]^+$等，同时可得到一些碎片离子，帮助解析结构。FAB 电离源则特别适

合分析高极性、大相对分子质量、难挥发和热稳定性差的样品，且既能够得到强的分子离子或准分子离子峰，又能够得到较多的碎片离子峰。该电离源的主要缺点是400以下质量范围内有基质干扰峰，对非极性化合物测定不灵敏。图6.9为快原子轰击离子源的结构示意图。

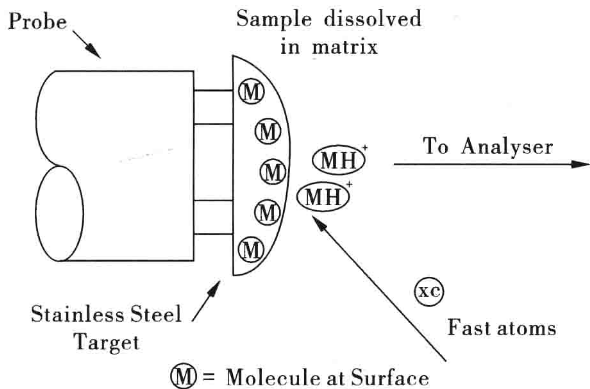


图6.9　快原子轰击离子源的结构示意图

根据样品的性质选择合适的基质是FAB/LSIMS操作的一个关键环节。理想的基质必须蒸汽压低，同时是被分析样品的良好溶剂。甘油是最常用的一种基质，硫甘油和间硝基苄醇在多肽和蛋白质的分析中通常效果更好。两种基质按一定比例的混合物经常使用，如甘油/硫甘油(1∶1)、甘油/硫代二甘醇(1∶1)、二硫苏糖醇/二硫赤糖醇(5∶1)等。样品若在基质中的溶解度小，可预先用能与基质互溶的溶剂(如甲醇、乙腈、H_2O、DMSO、DMF等)溶解，然后再与基质混匀。注意FAB质谱图中会出现基质分子产生的相应的峰及基质分子与样品分子的结合峰。例如间硝基苄醇作为基质时，会出现 m/z154(MH)、136(MH-H_2O)、289(MMH-H_2O)的峰。

这两种离子源共同的特点是完全避免了对有机化合物的加热，更加适用于热不稳定的、难汽化的有机化合物分析，可以检测相对高分子质量的有机化合物。FAB由于原子束分散，灵敏度稍低。但正负离子率相等，有利于负离子的研究，适用于多肽、核苷酸、有机金属配合物，以及磺酸或磺酸盐等难挥发、强极性、相对大分子质量的有机化合物分析，在生命科学中显示出极大的应用潜力。

6.2.3.5　基质辅助激光解吸离子源(Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization, MALDI)

激光解析离子化质谱(Laser Desorption Ionization-MS, LDI-MS)是一种简单、快速、高灵敏度的离子化技术，离子化的方法是将样品配成溶液后敷在由不锈钢或玻璃制成的样品靶上，靶安装在探头顶部，通过进样杆直接推入离子源。引入脉冲激光束通过透镜聚焦于样品靶上，样品在激光作用下解析电离，电离的离子引入质谱分析器。激光解析离子化技术可根据需要选用适当的激光和强度，适用于从无机物到不稳定的生物分子的广大领域的样品测试。解析过程中整个分子均匀地受到光—电场的作用，离子化的分子中过剩能量很少，分子离子丰度高，碎片离子较少。另外，光源易于控制，重复性较好，而且

激光可以聚焦于样品表面的微小区域,可作微区分析,特别适用于难挥发的合成聚合物和热不稳定的有机分子、生物分子的分析。但必须具有能较好吸收激光的物质才能产生解析,检测上限低于 3000 Da。

运用激光解吸电离蛋白分子时,激光的能量和波长、化学/物理基质的吸收和热传递特性,与基质中分析物的分子结构之间需要作合理的选择调配。LDI-MS 对不易吸收激光的化合物,如加大辐射能量,将使大量能量沉积于样品的分子上,样品分子结构受到破坏,分子离子峰变得很弱,限制了其在生物大分子分析上的应用,为解决这一难题,1988年 Tanaka(2002 年获诺贝尔化学奖)和 Hillenkramp 分别提出使用基质辅助以获得生物大分子离子化的激光解析方法,发展为基质辅助激光解析质谱。这一方法是将样品掺入一种低相对分子质量的结晶基质,基质的最大吸收与激光脉冲波长匹配。

基质辅助激光解吸附质谱技术的基本原理,是将分析物分散在基质分子中并形成晶体,当用激光照射晶体时,由于基质分子经辐射所吸收的能量,导致能量蓄积并迅速产热,从而使基质晶体升华,致使基质和分析物膨胀并进入气相。MALDI 所产生的质谱图多为单电荷离子,因而质谱图中的离子与多肽和蛋白质的质量有一一对应关系。图 6.10 是 MALDI-MS 仪器的结构示意图。采用固体基质以分散被分析样品是 MALDI 技术的主要特色和创新之处。谱图特征是有较强的分子离子峰和双电荷离子峰,碎片离子较少,基质信号出现在低质量端。

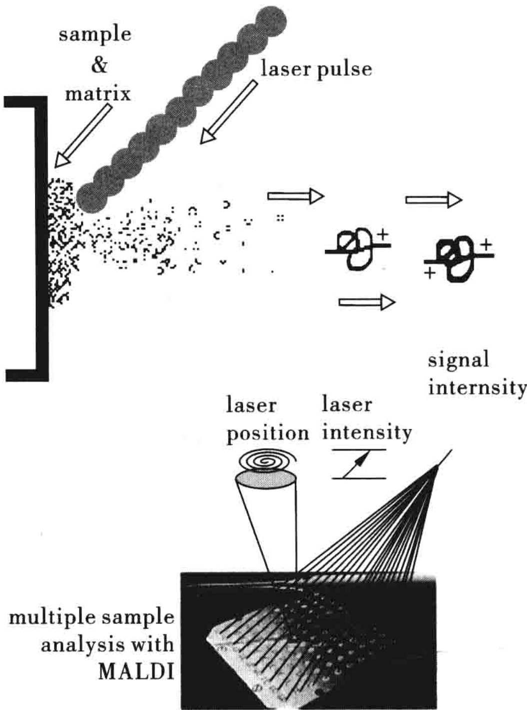


图 6.10　MALDI-MS 仪器的结构示意图

基质的主要作用是作为把能量从激光束传递给样品的中间体。此外,大量过量的基质(基质:样品 = 10000:1)使样品得以有效分散,从而减小被分析样品分子间的相互作

用。基质的选择主要取决于所采用的激光波长,其次是被分析对象的性质。所用基质必须能很好地溶于待测物质常用的溶剂中,并有很好地吸收激光的性能,但符合这些普通条件的不一定是好的基质,什么物质可以作为 MALDI 的基质至今尚无线索可寻。曾研究过许多可考虑的化合物,常用的基质有二羟基苯甲酸(2,5-dihydrobenzoic acid)、芥子酸(sinapinic acid)、烟酸(nicotinic acid)、α-氰基-4-羟基肉桂酸(α-cyano-4-hydroxycinnamic acid)等。

MALDI 法的优点主要有下列两点:使一些难于电离的样品电离,且无明显的碎裂,得到完整的被分析物的分子的电离产物,特别是在肽类化合物 、核酸等生物大分子研究中取得很大成功。由于应用的是脉冲式激光,特别适合于与飞行时间质谱计(Time of Flight,TOF)相连,从而使检测在原理上不受待测分析物分子质量限制,即分子质量可无限大。尤其是近年来反射镜(reflectron)等技术的发展,使得基质辅助激光诱导解吸质谱具有很高的分辨率,因此 MALDI-TOF 质谱已经成为鉴别大分子的重要方法,很适合对 300000Da 以上的蛋白质、多肽、核酸和多糖等生物大分子的研究,并成为鉴定细胞内蛋白组分不可或缺的研究手段。MALDI-MS 灵敏度很高,一般在 10^{-12}mol 数量级。

6.2.3.6 **大气压电离**(Atmospheric Pressure Ionization,API)

API-MS 是指在大气压下使样品有效电离并引入质谱分析器的接口,再进行质谱分析。API-MS 有不同的工作模式,即电喷雾、离子喷雾以及大气压化学电离三种模式。每一种模式适用于不同类型的化合物,并具有不同的接口结构。API-MS 技术的出现,极大地推动了 LC-MS 联用技术的发展,目前 LC-MS 联用技术的通用接口为电喷雾离子源和大气压化学电离源。下面主要介绍这两种离子源。

(1) 电喷雾离子源(Electrospray Ionization,ESI) 电喷雾离子源(ESI)是一种新发展起来的“软电离”质谱技术,能快速、准确地测定从小分子到生物大分子或不稳定有机分子的相对分子质量。ESI 电离使用强静电场电离技术使样品形成高度荷电的雾状小液滴从而使样品分子电离。通常只产生完整的分子离子峰而没有碎片离子峰,这种电离分析小分子通常得到带单电荷的准分子离子(如$[M+H]^+$或$[M-H]^-$),分析生物大分子时,由于能产生多电荷离子,可使仪器检测的质量范围提高几十倍甚至更高。该离子源的优点为:①液相中的被检测分子变成气相离子时没有经受外部能量的激发,因而不易发生裂解,故碎片离子峰很少;②通过碰撞诱导裂解(CID)可以产生碎片,从而提供分子的结构信息。由于 ESI 产生的多电荷离子、对某些极性化合物电离的高效率(对蛋白质接近 100%)以及软电离等特性,使得 ESI 质谱在分析极性化合物(包括溶液中的离子)、易热分解和高相对分子质量化合物方面成为最有效的工具之一。这在生命科学、医药和临床论断等(例如对于测定多肽、蛋白质化合物的相对分子质量,氨基酸单位结构等)方面的研究中有,特别重大的意义。

电喷雾电离是一种使用强静电场的电离技术,以直角喷雾为例,其结构如图 6.11 所示。内衬弹性石英管的不锈钢毛细管(Capillary, 内径 0.1 ~0.15 mm)被加以 3 ~5 kV 的正电压,与相距约 1 cm 接地的反电极形成强静电场。被分析的样品溶液从毛细管(Nebulizer Needle)流出时在电场作用下形成高度荷电的雾状小液滴。

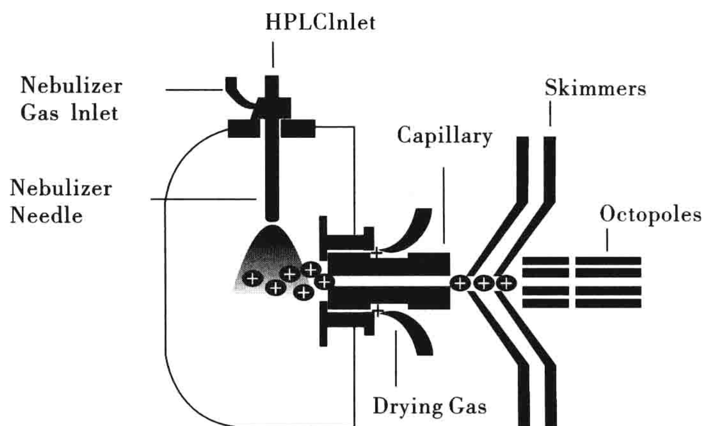


图 6.11　电喷雾离子源基本结构

电喷雾电离形成带电离子的原理可按电荷残留模型予以描述，带电液滴蒸发，液滴变小，液滴表面相斥的静电荷密度增大。当电荷之间的排斥力足以克服表面张力时（瑞利极限），液滴表面的库仑斥力使液滴爆炸（也称库仑爆炸）。产生的小带电液滴继续此过程。随着液滴的溶剂分子逐渐蒸发，最终就可获得质子化和去质子化的样品带电离子。具体过程见图 6.12 所示。

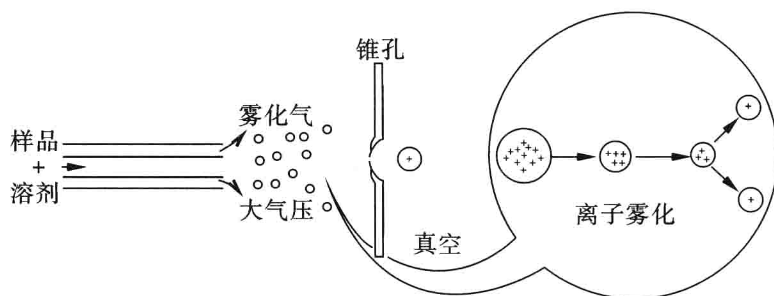


图 6.12　电喷雾电离形成离子的原理

ESI 在大气压力和环境温度下进行，被分析物的分子在电离过程中通常产生多重质子化的离子。针对电喷雾电离所产生的多电荷状态，J. B. Fenn（2002 年获诺贝尔化学奖）将多电荷状态理解为相对分子质量进行多次独立的测量，并基于联立方程解的平均方法，获得对分子质量的正确估量，解决了多电荷离子信息的问题，使蛋白分子质量测量精度获得极大地提高，并于 1988 年首次成功地测量了相对分子质量为 40 kD 的蛋白质分子，精确度达到 99.99%。例如图 6.13 是典型的马肌红蛋白的 ESI 质谱图，由一簇不同程度质子化的分子离子峰组成，相邻两峰相差一个质子，对于任意相邻两个峰，由于下列两式：

$$X_1=(M+n)/n \qquad X_2=(M+n+1)/(n+1)$$

其中 X_1 与 X_2 是所选择的相邻两个峰对应的 m/z 的值，这样离子所含的质子数（n）与样品的相对分子质量（M）均可计算，即求出蛋白质的精确相对分子质量。

ESI 所能承受的液体流量通常为 1 ~20 μl/min。向喷雾区引入一股逆向的氮气流可以促进雾状液滴的脱溶剂过程。而在内衬的弹性石英毛细管与金属毛细管之间增加一股同轴的助雾化气流可使液体流量提高到 2 ml/min,这可使 HPLC 与质谱直接联用。这一技术又被称为离子喷雾(ionspray)。为了提高灵敏度,采用内径更小(5 ~50 μm)的毛细管可使液体流量降低至 50 μl/min,喷出的液滴直径可由微米级降至纳米级,因而又被称为纳级喷雾(nanospray)。纳级喷雾比常规电喷雾的电离效率提高了约两个数量级,检出限可达 10^{-21} mol/μl,尤其适合于具有超高灵敏度和超高分辨本领的傅立叶变换离子回旋共振质谱。

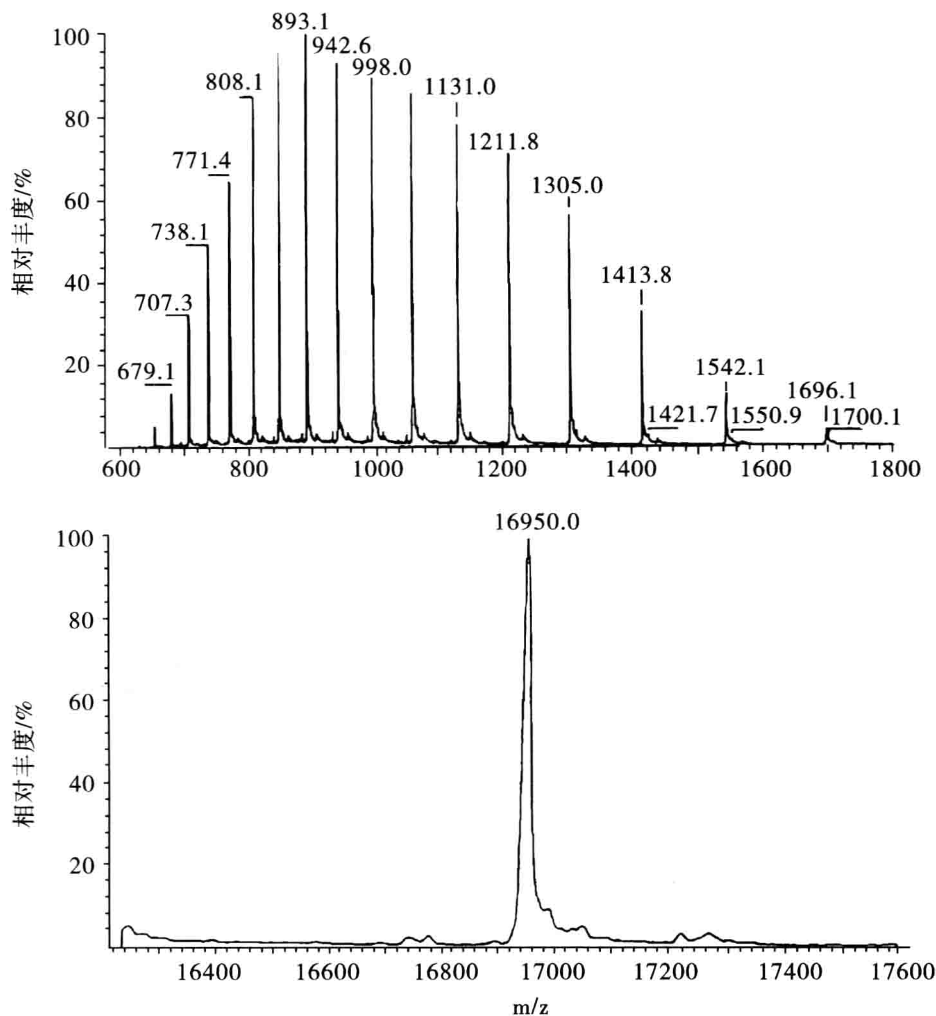


图 6.13　马肌红蛋白的 ESI 质谱

电喷雾通常要选择合适的溶剂。除了考虑对样品的溶解能力外,溶剂的极性也需考虑。一般来说,极性溶剂(如甲醇、乙腈、丙酮等)更适合于电喷雾。但对于水溶液,由于液体表面张力较大,ESI 要求的阈电位也较高。为了避免高压放电,可向喷雾区引入有效

的电子清除剂(如 SF_6)或使离子源加热以降低表面张力。另一种使水溶液喷雾的有效方法是在石英毛细管与金属毛细管之间增加一股能与水互溶的同轴溶剂流,使水溶液在喷雾之前得到稀释。

ESI-MS 对相对分子质量在 10^3 Da 以下的小分子分析,可提供$[M+H]^+$或$[M-H]^-$离子,而获得样品的相对分子质量。对生物大分子的分析,常出现由多个质子络合的多电荷离子,有时络合的质子数可多达 100 多个。对这些多电荷离子,可通过数据处理得到样品的相对分子质量,因此,用低质量范围的质谱仪,也可以测得相对分子质量达 10^5 Da 生物大分子的质谱。用 ESI-MS 测定气相中生物大分子的反应性与溶液中的情况比较,可获得溶剂对蛋白质结构和功能的影响状况,以提供 X 射线衍射、NMR 所得不到的信息。ESI-MS 还可用于一些超分子化合物的定量分析。另外电喷雾电离源易于与液相色谱和毛细管电泳联用,因此在生命科学中可以实现对多组分复杂体系的分析。

(2)大气压化学电离源(Atmospheric Pressure Chemical Ionization,APCI)　APCI 是将化学电离原理延伸到大气压下进行的电离方法。主要是分析中等极性以上的化合物,可用于分析药物及代谢产物的分析等。气相中放热的质子转移反应的速率常数接近于碰撞速率常数,因此化学电离能够高效地产生离子。在大气压下,化学电离反应的速率更大,电离效率应更高。设计大气压化学电离离子源的主要困难是将在大气压力下产生的离子转移到处于高真空状态的质量分析器中。较早期的一种 APCI 离子源的结构如图 6.14所示。一个小体积(1 cm^3)的电离盒通过一个微孔(~25 μm)与质量分析器相连,样品(如色谱的流出物)进入电离盒中受^{63}Ni 的 β-射线辐射发生电离。这种设计所允许的载气流速为 10 ~ 100 ml/min。电离过程在大气压下进行,色谱的流动相起着试剂气的作用。由于体积小,离子源一直处于加热中,这样可以减少源壁上的吸附。

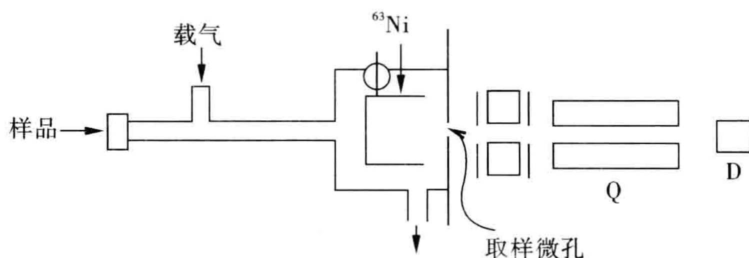


图 6.14　^{63}Ni 辐射电离的 APCI 离子源

在电晕放电电离设计中,见图 6.15 所示。在取样微孔与电离反应区之间增加了一层幕气流,这既可避免微孔被堵塞,同时又能使簇合离子解簇。电晕放电使电离效率大为提高,同时由于电晕点与取样微孔之间强电场的作用,离子在源中滞留的时间更短。

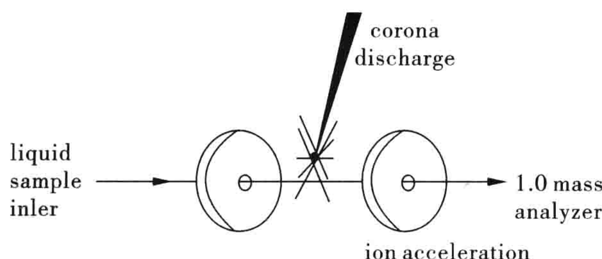


图 6.15　电晕放电 APCI 离子源

6.2.3.7　等离子体解吸(Plasma Desorption,PD)质谱

等离子体解吸质谱采用放射性同位素(如^{252}Cf)的核裂变碎片作为初级粒子轰击样品使其电离。图 6.16 是^{252}Cf 的 PDMS 实验的原理框图。样品以适当溶剂溶解后涂布于 0.5 ~ 1 μm 厚的铝或镍箔上,^{252}Cf 的裂变碎片从背面穿过金属箔,把大量能量传递给样品分子,使其解吸电离。在制备样品时,采用硝化纤维素作为底物使得 PDMS 可用以分析相对分子质量高达 14000 Da 的多肽和蛋白质样品。在电喷雾电离和基质辅助激光解吸电离出现之前,PDMS 是唯一可用于分析大相对分子质量生物样品的质谱方法。

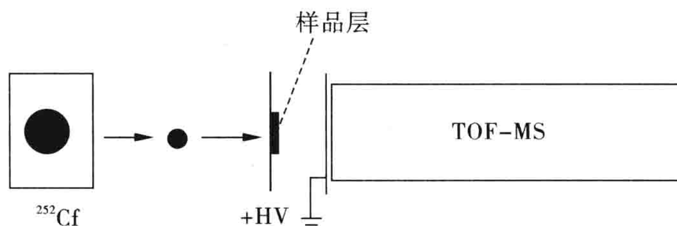


图 6.16　^{252}Cf 的 PDMS

6.2.4　质量分析器

质谱仪的质量分析器位于离子源和检测器之间,它是质谱仪的核心,其作用就是将不同质荷比的离子分开。不同种类的质量分析器构成不同的质谱仪。质量分析器的主要类型有:磁分析器、飞行时间分析器、四极滤质器、离子捕获分析器、离子回旋共振分析器和静电场轨道阱分析器等。随着微电子技术的发展,也可以采用这些分析器的变型。

6.2.4.1　磁分析器

用于分析的样品分子(或原子)在离子源中离子化成具有不同质量的单电荷分子离子和碎片离子,这些单电荷离子在加速电场中获得相同的动能并形成一束离子,进入磁场分析器,在磁场中不同质荷比的离子发生不同程度的偏转,也即在磁场中发生质量的分离,这样就使具有同一质荷比的离子聚焦在同一点上,不同质荷比的离子聚焦在不同的点上,其焦面接近于平面,在此处用检测系统进行检测即可得到不同质荷比的谱线,即质谱。通过质谱分析,我们可以获得分析样品的相对分子质量、分子式、分子中同位素构成和分子结构等多方面的信息。见图 6.17 所示。

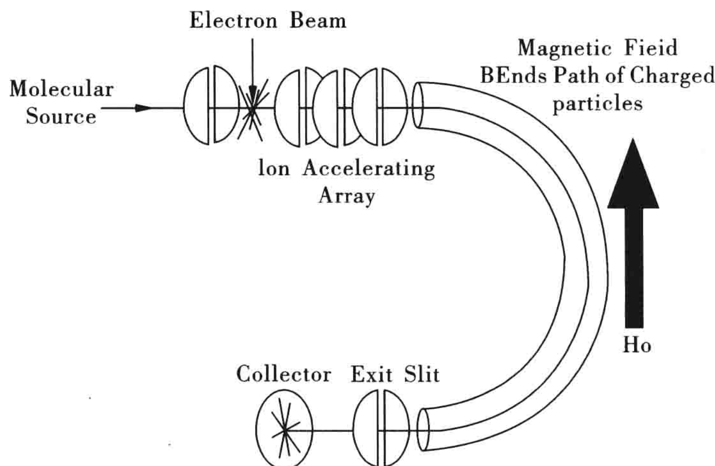


图 6.17 磁式质量分析器

离子电离后经加速进入磁场中，其动能与加速电压 U 及电荷 Z 有关，即

$$zeU=\frac{1}{2}mv^2$$

其中 z 为电荷数，e 为元电荷（e =1.60×10^{-19}C），U 为加速电压，m 为离子的质量，v 为离子被加速后的运动速度。具有速度 v 的带电粒子进入质谱分析器的电磁场中，此时离子受到磁场施加的向心力 $Bzev$ 作用，且离子的离心力 $mv^2 \cdot r^{-1}$ 也同时存在，r 为离子圆周运动的半径。若是固定离子圆周运动的半径，则只有在上述两力平衡时，离子才能以固定的轨道飞出弯曲区，即

$$Bzev=mv^2/r$$

其中 B 为磁场强度，ze 为电荷，v 为运动速度，m 为质量，r 为曲率半径。调整后，可得

$$v=Bzer/m$$

$$\because zeU=\frac{1}{2mv^2}$$

$$\therefore \frac{m}{z}=\frac{B^2r^2\mathrm{e}}{2U}$$

在质谱仪中，检测器是固定的，即离子圆周运动的半径为固定值。若磁场强度 H 和电压 V 为某一固定值时，只有一定质荷比的离子可以到达检测器。但若连续改变 H 或 V 时，就可使不同质荷比的离子都被检测，即不同质荷比的离子依次通过狭缝到达检测器被记录下来，得到质谱图，最终实现各种离子按质荷比进行分离。

扇形磁场利用不同质量的离子在磁场中做圆周运动时具有不同轨道半径的性质分析离子，该分析器进行磁扫描的优点是能够保持灵敏度和分辨率不随质荷比值发生改变。

相同 m/z 的离子，速度相同，色散角不同，经磁场偏转后，会重新聚在一点上。即静磁场具有方向聚焦，称为单聚焦。仅用一个扇形磁场进行质量分析的质谱仪称为单聚焦质谱仪，设计良好的单聚焦质谱仪分辨率可达 5000。若要求分辨率大于 5000 则需要双

聚焦质谱仪。单聚焦质谱仪中影响分辨率提高的两个主要因素是离子束离开离子源时的角分散和动能分散(即具有不同的初始速度),因为各种离子是在电离室不同区域形成的。为了校正这些分散,通常在磁场前加一个静电分析器(Electrostatic Analyzer,ESA),这种设备由两个扇形圆筒组成,向外电极加上正电压,内电极为负压(见图6.18)。静电分析器加在磁分析器之前。加速后的离子在静电分析器中,受到外斥内吸的电场力(zE)的作用,迫使离子作弧形运动。静电分析器只允许具有特定能量的离子通过,达到能量聚焦,提高仪器分辨率。

一般商品化双聚焦质谱仪的分辨率可达150000,质量测定准确度可达0.03 $\mu g \cdot g^{-1}$,即对于相对分子质量为600的化合物可测至误差上±0.0002 u。

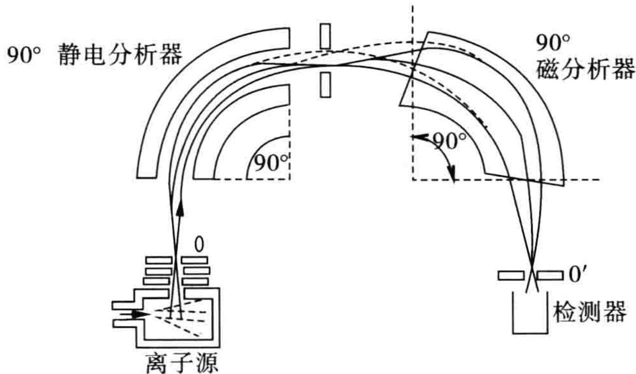


图6.18 双聚焦质谱仪

6.2.4.2 飞行时间质谱(Time of Flight MS,TOFMS)

TOFMS的核心部分是一个无场的离子漂移管,加速后的离子具有相同的动能,在飞出离子源后进入一长约1 m的无场漂移管,在离子加速后的速度为:

$$v=(\frac{2Uze}{m})^{2}$$

此离子达到无场漂移管另一端的时间为:$t = L/v$,故对于具有不同m/z的离子,到达终点的时间差:

$$\Delta t=L(\frac{1}{v_1}-\frac{1}{v_2})$$

$$\Delta t=L\frac{\sqrt{(m/z)_1}-\sqrt{(m/z)_2}}{\sqrt{2U}}$$

由此可见,Δt取决于m/z的平方根之差。m/z小的离子,漂移运动的速度快,最先通过漂移管,到达检测器。m/z大的离子,漂移运动的速度慢,最后通过漂移管,到达检测器。检测通过漂移管的时间(t)及其相应的信号强度,可得到质谱图。见图6.19所示。

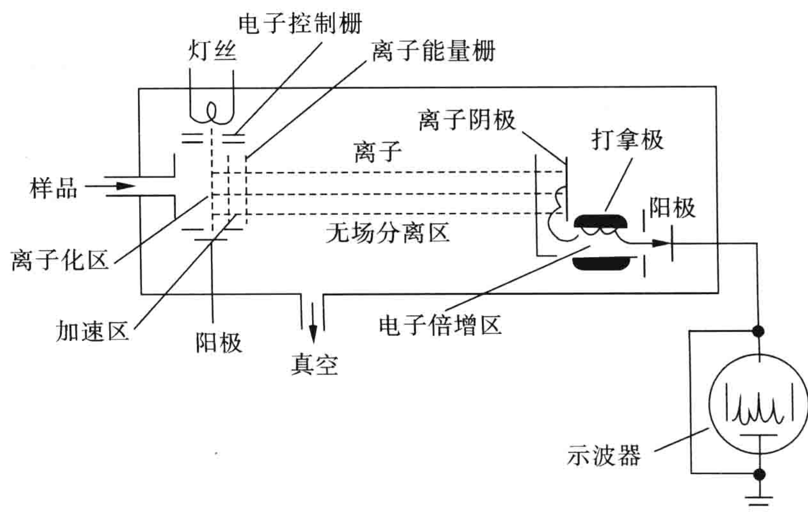


图 6.19　飞行时间质谱仪示意图

因为连续电离和加速将导致检测器的连续输出而无法获得有用信息，所以 TOF 是以大约 10 kHz 的频率进行电子脉冲轰击法产生正离子，随即用一具有相同频率的脉冲加速电场加速，被加速的粒子按不同的时间经漂移管到达收集极上，并馈入一个水平扫描频率与电场脉冲频率一致的示波器上，从而得到质谱图。用这种仪器，每秒钟可以得到多达 1000 幅的质谱。

TOFMS 检测离子的质荷比理论上没有上限，这特别适合于生物大分子的测定，并且具有灵敏度高，扫描速度快，结构简单，便于维护的特点。由于要求离子尽可能同时飞行，也就特别适合于与脉冲产生离子的电离过程相搭配，例 MALDI-TOF。但其缺点是分辨率随质荷比的增大而降低。

6.2.4.3　四极滤质器(Quadrupole MS，Q-MS)

四极滤质器由四根平行的金属杆组成，其排布见图 6.20 所示。理想的四杆为双曲线，但常用的是四支圆柱形金属杆，被加速的离子束穿过对准四根极杆之间空间的准直小孔。

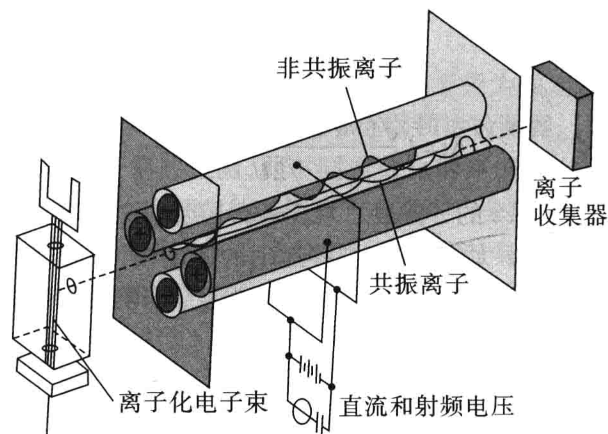


图 6.20　一种四极质谱仪示意图

通过在四极上加上直流电压 U 和射频电压 $V\cos\omega t$，在极间形成一个射频场，正电极电压为 $U+V\cos\omega t$，负电极为 $-(U+V\cos\omega t)$。离子源出来的离子到达四极质量分析器的中心，进入此射频场后，会受到电场力作用，只有合适 m/z 的离子才会通过稳定的振荡进入检测器。只要改变 U 和 V 并保持 U/V 比值恒定时，可以实现不同 m/z 的检测。

四极滤质器和扇形磁场的质量分析器在原理上是截然不同的。后者靠离子动量的差别把不同质荷比的离子分开；而四极质量分析器则是完全靠质荷比把不同的离子分开。四极滤质器分辨率和 m/z 范围与磁分析器大体相同，其极限分辨率可达 2000，典型的约为 700。其主要优点是传输效率较高，入射离子的动能或角发散影响不大；其次是制作工艺简单，仪器紧凑，价廉，体积小，易操作，是使用数量最多的一种质谱分析器；另外由于 Q-MS 仅用电场不用磁场，无磁滞现象，因而扫描速度快，常用在需要快速扫描的 GC-MS，LC-MS 联用及空间卫星上进行分析。但其缺点是分辨率不高；对高质量的离子有质量歧视效应。

6.2.4.4 离子阱分析器（Ion Trap MS，IT-MS）

离子阱分析器是一种通过电场或磁场将气相离子控制并贮存一段时间的装置。已有多种形式的离子阱使用，但常见的有两种形式：一种是后面要讲到的离子回旋共振技术，另一种是下述的较简单的离子阱。图 6.21 是离子阱的一种典型构造及示意图，由一环形电极再加上下各一的端盖电极构成。以端盖电极接地，在环电极上施以变化的射频电压，此时处于阱中具有合适的 m/z 的离子将在阱中指定的轨道上稳定旋转，若增加该电压，则较重离子转至指定稳定轨道，而轻些的离子将偏出轨道并与环电极发生碰撞。当一组由电离源产生的离子由上端小孔中进入阱中后，射频电压开始扫描，陷入阱中离子的轨道则会依次发生变化而从底端离开环电极腔，从而被检测器检测。这种离子阱结构简单、成本低且易于操作，已广泛用于 GC-MS、LC-MS 联用装置。

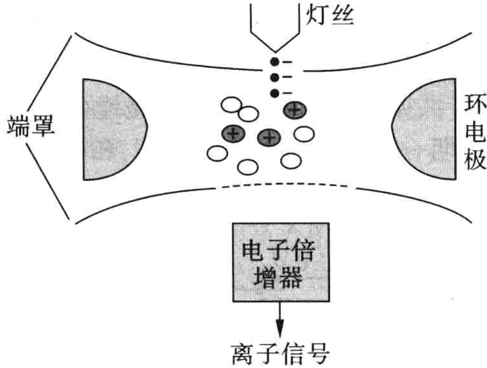


图 6.21 离子阱的工作原理示意图

离子阱原理上与四极分析器类似，常称为四极离子阱，它除了分析功能外，还可以选择、储存某一质荷比的离子，因而能实现多极串联质谱分析。离子阱的灵敏度比四极质量分析器高。目前用于多级质谱分析的质量分析器主要有串联四极杆（tandem quadrupole）和离子阱两种。串联四极杆仪器由几个独立的四极杆检测器串接而成，由于

体积、成本的限制,一般只能做到二级、三级。由于离子阱质量分析器可以通过改变施加于阱的环电极和端盖极的电压,使离子在阱中回旋振荡,检测时通过改变电压值使离子逐次从阱中飞出。因此离子阱能选择性地保留某一质荷比的离子,在阱内与惰性气体碰撞进行诱导断裂,随后进行质量扫描,即可得到该离子的二级质谱。类似的,从二级质谱碎片中选择某一质荷比的离子,又可以进行三级质谱分析。只要离子强度足够,这样的步骤可以做到十级,直到获取足够的结构信息为止。

6.2.4.5 傅立叶变换离子回旋共振质谱(Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer,FT ICR-MS)

傅立叶变换离子回旋共振质谱是受 FT-NMR 的启迪,利用不同 m/z 的离子,在磁场 B 的作用下,各自产生不同的回旋频率。若施加一射频场,使其频率等于某一 m/z 离子的回旋频率,则离子就会吸收能量而激发。

当一气相离子进入或产生于一个强磁场中时,离子将沿与磁场垂直的环形路径运动,称之为回旋,其频率 ω_c 可用下式表示:

$$\omega_c = \frac{U}{r} = \frac{zeB}{m}$$

回旋频率只与 m/z 的倒数有关。增加运动速度时,离子回旋半径亦相应增加。回旋的离子可以从与其匹配的交变电场中吸收能量(发生回旋共振)。当在回旋器外加上这种电场,离子吸收能量后速度加快,随之回旋半径逐步增大;停止电场后,离子运动半径又变为常数。

当图 6.22 中为一组 m/z 相同的离子时,合适的频率将使这些离子一起共振而发生能量变化,其他 m/z 离子则不受影响。由于共振离子的回旋可以产生称之为相电流的信号,相电流可以在停止交变电场后观察到。将图中开关置于 2 位时,离子回旋在两极之间产生电容电流,电流大小与离子数有关,频率由共振离子的 m/z 决定。在已知磁场 B 存在时通过不同频率扫描,可以获得不同 m/z 的信息。

感应产生的相电流由于共振离子在回旋时不断碰撞而失去能量并归于热平衡状态而逐步消失,这个过程的周期一般在 0.1 ~0.10 s 之间,相电流的衰减信号与 Fourier 变换 NMR 中的自由感应衰减信号(FID Signal)类似。

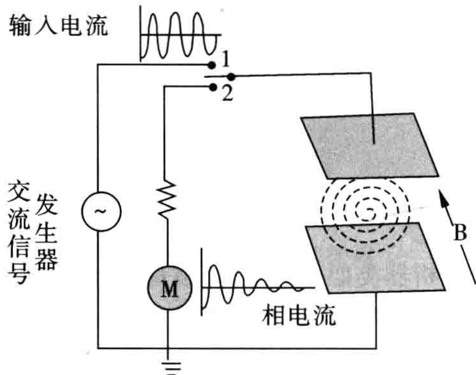


图 6.22 离子回旋共振工作原理图

激发的离子运动速度(v) 增大,运动轨道半径(r) 增大,称之离子的回旋运动的激发。如果磁场强度(B)一定,改变射频场的频率(v)即可激发不同 m/z 的离子而得到质谱。FT-MS 的核心为分析室,分析室由三对平行的极板构成。磁力线沿 z 轴方向,离子的回旋运动垂直于 z 轴,在与 x 轴方向垂直的两极板上施加激发射频,在与 y 轴方向垂直的两极板上检测信号。傅里叶变换离子回旋共振分析器利用不同质荷比的离子在回旋池中具有不同回旋运动频率的性质分析离子,其优点是能够获得超高分辨率,目前可得到精确度最高的精确质量,并具有多级串联质谱的功能,灵敏度随分辨率的提高而提高。FT-MS 还具有质量范围宽,速度快,性能可靠的特点。

6.2.4.6 静电场轨道阱分析器(Orbitrap MS)

在 1999 年的美国质谱学会(ASMS) 上,质谱学家 Alexander Makarov 报告用一种新的质量分析器,即静电场轨道阱进行高分辨和高精确质量数测量。第一台 Orbitrap 质谱仪诞生于 2001 年,在爱丁堡大学的实验室使用。这是一种采用新结构质量分析器和突破性技术的质谱仪器,在定性和定量上都能提供详细、高质量的质谱信息,被称作是“30 年来唯一基于全新理论的质量分析器,对质谱技术的发展具有划时代的意义”。

静电场轨道离子阱质谱仪是基于早期的离子储存装置 Kingdon trap (1923) 的基础上发展起来的。它的质量分析器形状如同仿棰体(图 6.23、6.24),由仿棰形中心内电极和左右 2 个外仿棰半电极组成。Orbitrap 对离子的操作步骤分为离子捕获、旋转运动、轴向振动和镜像电流检测。仪器工作时,在中心电极逐渐加上直流高压,在 Orbitrap 内产生特殊几何结构的静电场。当离子进入到 Orbitrap 室内后,受到中心电场的引力,即开始围绕中心电极作圆周轨道运动,m/z 高的离子有较大的轨道半径。同时离子受到垂直方向的离心力和水平方向的推力,而沿中心内电极作水平和垂直方向的震荡。外电极除限制离子的运行轨道范围,同时检测由离子振荡产生的感应电势,其中水平震荡的频率和分子离子的质荷比(m/z) 的关系可由以下数学公式来描述(见图 6.23),由方程可见轴向频率 ωZ 与离子的初始状态是无关的, 这种不相关性造就 Orbitrap 具有高分辨率和高质量准确度的特性。从 Orbitrap 的每个外电极输出的时域信号经过微分放大器放大后由快速傅立叶转换变成频域谱,频域谱再进而转换为质谱,然后在质谱软件中处理输出。

Orbitrap 不能单独使用,往往需要和线型离子阱(LTQ)、四级杆(Q)或飞行时间(TOF)联用,串联的质谱仪实现了低分辨和高分辨平行检测功能,兼备领先的高分辨和多级质谱测量能力,对一个化合物的结构能做更全面的描述,是一种可被用于复杂研究体系和常规挑战分析检测的高端质谱仪器,而且操作特点包括运行稳定可靠,使用维护方便,运行消耗低,实用性强。随着 Orbitrap 性能的不断提高,目前其在蛋白组学、代谢组学、高分辨的筛选、高通量的定量等前端应用领域和常规检测领域得到越来越广泛的运用。

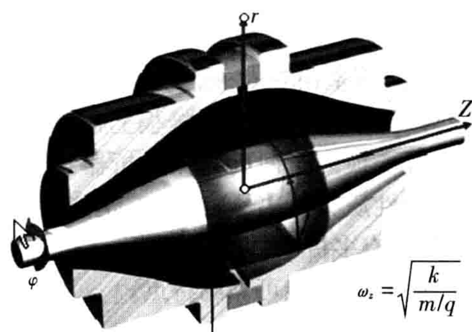


图 6.23　Orbitrap 质量分析器结构和质核比计算的数学方程

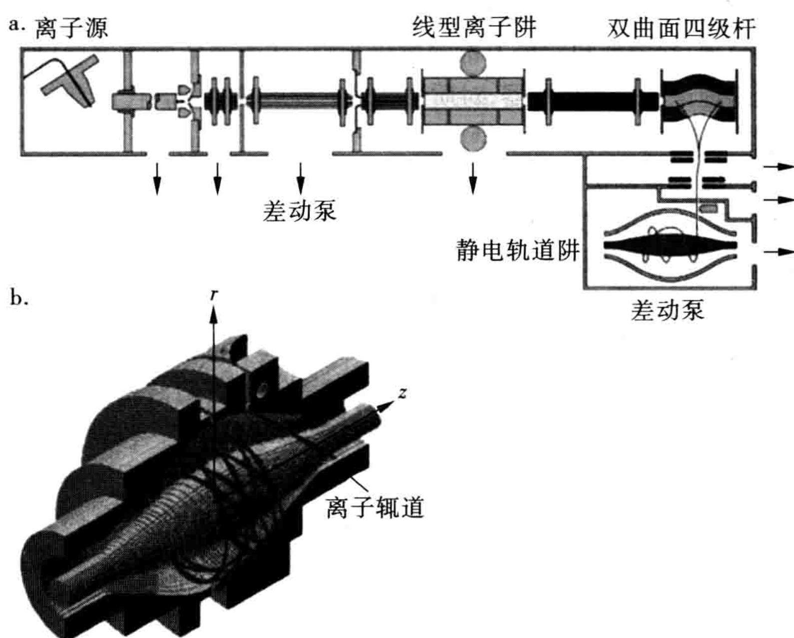


图 6.24　线性离子阱静电轨道阱联用质谱仪(LTQ-Orbitrap)

a. 质谱仪组合装置示意图　b. 静电场轨道阱示意图

6.2.4.7　串联质谱法

串联质谱法可以分为两类:空间串联和时间串联。空间串联是两个以上的质量分析器联合使用,两个分析器间有一个碰撞活化室,目的是将前级质谱仪选定的离子打碎,由后一级质谱仪分析。而时间串联质谱仪只有一个分析器,前一时刻选定一离子,在分析器内打碎后,后一时刻再进行分析。下面分别介绍各种串联方式和操作方式。

质谱-质谱的串联方式很多,既有空间串联型,又有时间串联型。空间串联型又分磁扇型串联,四极杆串联,混合串联等。如果用 B 表示扇形磁场,E 表示扇形电场,Q 表示

四极杆,TOF 表示飞行时间分析器,那么串联质谱主要方式有:

空间串联分为磁扇型串联方式,BEB、EBE、BEBE 等;四极杆串联,Q-Q-Q;混合型串联,E-Q、Q-TOF、EBE-TOF,LTD-Orbitrap,TOF-Orbitrap 等。时间串联主要是指离子阱质谱仪和离子回旋共振质谱仪。无论是哪种方式的串联,都必须有碰撞活化室,从第一级 MS 分离出来的特定离子,经过碰撞活化后,再经过第二级 MS 进行质量分析,以便取得更多的信息。

利用软电离技术(如电喷雾和快原子轰击)作为离子源时,所得到的质谱主要是准分子离子峰,碎片离子很少,因而也就没有结构信息。为了得到更多的信息,最好的办法是把准分子离子"打碎"之后测定其碎片离子。在串联质谱中采用碰撞活化分解(Collision activated dissociation, CAD)技术把离子"打碎",碰撞活化分解也称为碰撞诱导分解(Collision Induced dissociation, CID)。碰撞活化分解在碰撞室内进行,带有一定能量的离子进入碰撞室后,与室内惰性气体的分子或原子发生碰撞,离子发生碎裂。为了使离子碰撞碎裂,必须使离子具有一定动能,对于磁式质谱仪,离子加速电压可以超过 1000 V,而对于四极杆,离子阱等,加速电压不超过 100 V,前者称为高能 CID,后者称为低能 CID。二者得到的子离子谱是有差别的。

三级四极质谱仪(Q-Q-Q)有三组四极杆,第一组四极杆用于质量分离(MS^1),第二组四极杆用于碰撞活化(CAD),第三组四极杆用于质量分离(MS^2)。三级四极质谱仪可以完成多种扫描方式,满足不同研究工作的需要。第一种工作方式由 MS^1 选定质量,CAD 碎裂之后,由 MS^2 扫描得子离子谱,这就是普通的化合物裂解谱图。第二种工作方式是母离子扫描方式,在这种工作方式,由 MS^2 选定一个子离子,MS^1 扫描,检测器得到的是能产生选定子离子的那些离子,即母离子谱。第三种工作方式是中性丢失谱扫描方式,在这种方式是 MS^1 和 MS^2 同时扫描。只是二者始终保持一定固定的质量差(即中性丢失质量),只有满足相差固定质量的离子才得到检测。第四种工作方式是多离子反应监测方式,由 MS^1 选择一个或几个特定离子,经碰撞碎裂之后,由其子离子中选出一特定离子,只有同时满足 MS^1 和 MS^2 选定的一对离子时,才有信号产生,用这种扫描方式的好处是增加了选择性,即便是两个质量相同的离子同时通过了 MS^1,但仍可以依靠其子离子的不同将其分开。这种方式非常适合于从很多复杂的体系中选择某特定质量,经常用于微小成分的定量分析。

傅立叶变换质谱仪的 MS/MS 功能:FTMS 的扫描方式是依据快速扫频脉冲对所有离子"同时"激发。具有 MS/MS 功能的 FTMS,其快速扫频脉冲可以选择性的留下频率"缺口",用频率"缺口"选择性的留下欲分析的母离子,其他离子被激发并抛射到接收极。然后使母离子受激,使其运动半径增大又控制其轨道不要与接收极相撞。此时母离子在室内与本底气体或碰撞气体碰撞产生子离子。然后再改变射频频率接收子离子。还可由子离子谱中选一个离子再做子离子谱。由于离子损失很少。因此,FTMS 可以做到 5 ~ 6 级子离子谱

飞行时间质谱仪的源后裂解:离子在飞行过程中如果发生裂解,新产生的离子仍然以母离子速度飞行。因此在直线型漂移管中观测不到新生成的离子。如果采用带有反射器的漂移管,因为新生成的离子与其母离子动能不同,可在反射器中被分开。这种操

作方式称为源后裂解(Post Source Decomposition ,PSD)。通过 PSD 操作可以得到结构信息。因此,可以认为反射型 TOFMS 也具有 MS-MS 功能。另外 TOF-TOF 串联质谱仪已经出现。

6.2.5 检测与记录

质谱仪常用的检测器有法拉第杯(Faraday Cup)、电子倍增器及闪烁计数器、照相底片等。Faraday 杯是其中最简单的一种,其结构如图 6.25 所示。

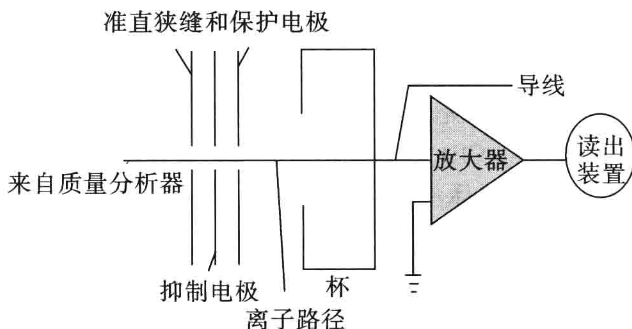


图 6.25 Faraday 杯结构原理图

Faraday 杯与质谱仪的其他部分保持一定电位差以便捕获离子,当离子经过一个或多个抑制栅极进入杯中时,将产生电流,经转换成电压后进行放大记录。Faraday 杯的优点是简单可靠,配以合适的放大器可以检测 10^{-15} A 的离子流。但 Faraday 杯只适用于加速电压<1 kV 的质谱仪,因为更高的加速电压使产生能量较大的离子流,这样离子流轰击入口狭缝或抑制栅极时会产生大量二次电子甚至二次离子,从而影响信号检测。

质谱仪的检测主要使用电子倍增器,也有的使用光电倍增管。由质量分析器出来的离子打到高能打拿极产生电子,电子经电子倍增器产生电信号,记录不同离子的信号即得质谱。可测 10^{-18} A 电流,但有质量歧视效应。信号增益与倍增器电压有关,提高倍增器电压可以提高灵敏度,但同时会降低倍增器的寿命,因此,应该在保证仪器灵敏度的情况下采用尽量低的倍增器电压。检测到的信号经过计算机的处理,以质谱棒图和质谱表的形式表示出来。在质谱棒图中,横坐标为质荷比,纵坐标为离子的相对丰度,又称相对强度。质谱中的最强峰的高度定为 100%,其他峰的强度就以该峰为基准,这个最强峰又称基峰。质谱表是用表格形式表示的质谱数据,质谱表中有两项即质荷比及相对强度。从质谱图上可以很直观地观察到整个分子的质谱全貌,而质谱表则可以准确地给出精确的 m/z 值及相对强度值,有助于进一步分析。

6.2.6 质谱仪器性能指标

衡量一台质谱仪性能好坏的指标很多。这些指标包括质量范围,分辨率,灵敏度,质量稳定性等。质谱仪的种类很多,其性能指标的表示方法也不完全相同,现将主要的指标及测试方法说明如下

6.2.6.1 质量测定范围

质谱仪的质量测定范围表示质谱仪所能够进行分析的样品的相对原子质量(或相对分子质量)范围,通常采用原子质量单位(unified atomic mass unit,符号 u 或 amu)进行度量。原子质量单位是由^{12}C 来定义的,即一个处于基态的^{12}C 中性原子的质量的$\frac{1}{12}$,即

$$1\text{u}=\frac{1}{12}\left(\frac{12.00000\ \text{g}\ ^{12}\text{C/mol}^{12}\ \text{C}}{6.02214\times10^{23}\ ^{12}\text{C 原子/mol}^{12}\text{C}}\right)$$

而在非精确测量物质的场合,常采用原子核中所含质子和中子的总数即“质量数”来表示质量的大小,其数值等于其相对质量数的整数。对于多数离子源,电离得到的离子为单电荷离子。这样,质量范围实际上就是可以测定的相对分子质量范围;对于电喷雾源,由于形成的离子带有多电荷,尽管质量范围只有几千,但可以测定的相对分子质量可达 10 万以上。质量范围的大小取决于质量分析器。四极杆分析器的质量范围上限一般在 1000 左右,也有的可达 3000,而飞行时间质量分析器可达几十万。由于质量分离的原理不同,不同的分析器有不同的质量范围,彼此间比较没有意义。同类型分析器则在一定程度上反映质谱仪的性能。当然,了解一台仪器的质量范围,主要为了知道它能分析的样品相对分子质量范围。不能简单认为质量范围宽仪器就好。测定气体用的质谱仪,一般质量测定范围在 2 ~ 100 u,而有机质谱仪一般可达几千。现代质谱仪甚至可以研究相对分子质量达几十万的生化样品。对于 GC-MS 来说,分析的对象是挥发性有机物,其相对分子质量一般不超过 500,最常见的是 300 以下。因此,对于 GC-MS 的质谱仪来说,质量范围达到 800 应该就足够了,再高也不一定就肯定好。如果是 LC-MS 用质谱仪,因为分析的很多是生物大分子,质量范围宽一点会好一些。

6.2.6.2 分辨率

质谱仪的分辨率是一项重要技术指标,高分辨质谱仪可以提供化合物组成式,这对于结构测定是非常重要的。双聚焦质谱仪,傅立叶变换质谱仪,带反射器的飞行时间质谱仪等都具有高分辨功能。

所谓分辨率,是指质谱仪分开相邻质量数离子的能力,一般定义是:对两个相等强度的相邻峰,当两峰间的峰谷不大于其峰高 10% 时,见图 6.26,则认为两峰已经分开,其分辨率 :

$$R=\frac{m_1}{m_2-m_1}=\frac{m_1}{\Delta m}$$

其中 m_1、m_2 为质量数,且 $m_1<m_2$。故在两峰质量数较小时,要求仪器分辨率越大。

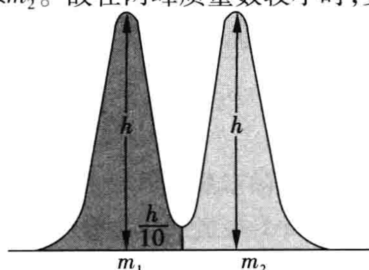


图 6.26 质谱仪 10% 峰谷分辨率

而在实际工作中,有时很难找到相邻的且峰高相等的两个峰,同时峰谷又为峰高的10%。在这种情况下,可任选一单峰,测其峰高 5% 处的峰宽 $W_{0.05}$,即可当作上式中的 Δm,此时分辨率定义为

$$R=m/W_{0.05}$$

如果该峰是高斯型的,上述两式计算结果是一样的。

例 6.1　要鉴别 N_2^+(m/z 为 28.006)和 CO^+(m/z 为 27.995)两个峰,仪器的分辨率至少是多少?在某质谱仪上测得一质谱峰中心位置为 245 u,峰高 5% 处的峰宽为0.52 u,可否满足上述要求?

解　要分辨 N_2^+和 CO^+,要求质谱仪分辨率至少为:

$$R_{\text{need}}=\frac{27.995}{28.006-27.995}=2545$$

质谱仪的分辨率:$R_{\text{sp}}=245/0.52=471$。由于 $R_{\text{sp}}<R_{\text{need}}$,故仪器不能满足要求。

还有一种定义分辨率的方式:如果质量为 M 的质谱峰其峰高 50% 处的峰宽(半峰宽)为 ΔM。则分辨率为 $R=\dfrac{M}{\Delta M}$这后一种表示方法测量时比较方便。目前,FT-MS 和 TOF-MS 采用这种分辨率表示方式。对于磁式质谱仪,质量分离是不均匀的,在低质量端离子分散大,高质量端离子分散小,或者说 M 小时 ΔM 小,M 大时 ΔM 也大。因此,仪器的分辨率数值基本不随 M 变化。在四极质谱仪中,质量排列是均匀的,若在 $M=100$ 处,$\Delta M=1$,则 $R=100$,$M=1000$ 时,也是 $\Delta M=1$,则 $R=1000$,分辨率随质量变化。为了对不同 M 处的分辨率都有一个共同的表示法,四极质谱仪的分辨率一般表示为 M 的倍数,如 $R=1.7M$ 或 $R=2M$ 等。如果是 $R=2M$,表示在 $M=100$ 时,$R=200$;$M=1000$ 时,$R=2000$。

质谱仪的分辨本领由几个因素决定,一是离子通道的半径;二是加速器与收集器狭缝宽度;其次是离子源的性质。图 6.27 形象地显示了不同分辨率所得到的质谱图的差异。

质谱仪的分辨本领几乎决定了仪器的价格。分辨率在 500 左右的质谱仪可以满足一般有机分析的要求,此类仪器的质量分析器一般是四极滤质器、离子阱等,仪器价格相对较低。若要进行准确的同位素质量及有机分子质量的准确测定,则需要使用分辨率大于 10000 的高分辨率质谱仪,这类质谱仪一般采用双聚焦磁式质量分析器或傅立叶变换离子回旋共振质谱。目前这两类仪器分辨率可达 100000 以上,当然其价格也将会是低分辨率仪器的几倍。一般把分辨率低于 10000 的质谱称为低分辨率质谱仪,而分辨率大于 10000 的质谱称为高分辨率质谱仪。

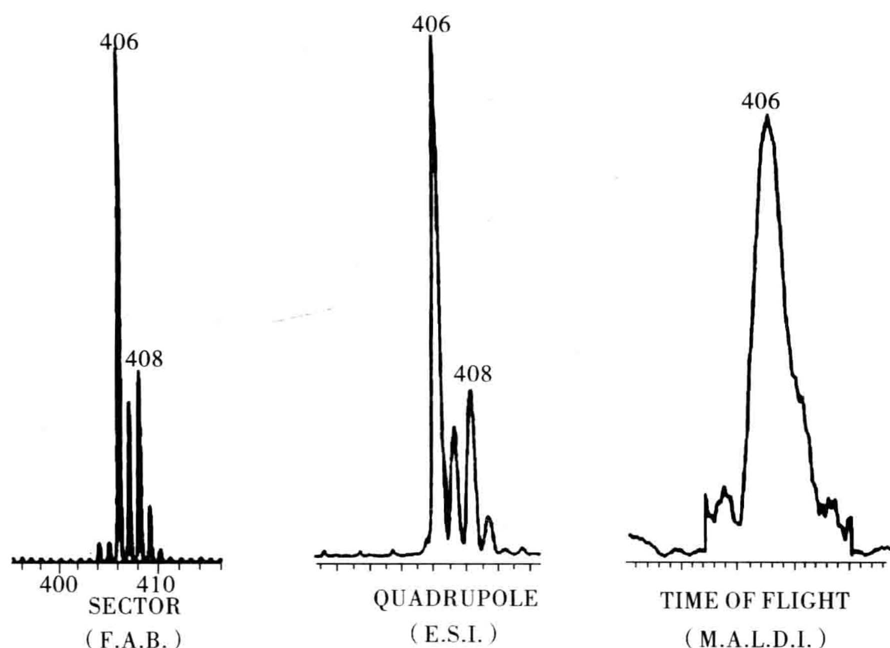


图 6.27　不同分辨率质谱图对比图

6.2.6.3　灵敏度

质谱仪的灵敏度有绝对灵敏度、相对灵敏度和分析灵敏度等几种表示方法。绝对灵敏度是指仪器可以检测到的最小样品量；相对灵敏度是指仪器可以同时检测的大组分与小组分含量之比；分析灵敏度则指输入仪器的样品量与仪器输出的信号之比。

GC-MS 灵敏度表示在一定的样品(如八氟萘或六氯苯)、一定的分辨率下，产生一定信噪比的分子离子峰所需的样品量。具体测量方法如下：通过 GC 进标准测试样品(八氟萘)1 pg，质谱采用全扫描方式从 m/z 200 扫到 m/z 300，扫描完成后，用八氟萘的分子离子 m/z 272 作质量色谱图并测定 m/z 272 离子的信噪比，如果信噪比为 20，则该仪器的灵敏度可表示为 1 pg 八氟萘(信噪比 20 :1)。有的仪器用六氯苯作测试样品，那么测量时要改用六氯苯的分子离子 m/z 288. 如果仪器灵敏度达不到 1pg。则要加大进样量，直到有合适大小的信噪比为止。用此时的进样量及信噪比规定灵敏度指标。

LC-MS 的灵敏度测定常采用利血平作为测试样品，测试方法如下：配置一定浓度的利血平(如 10 pg/μl)，通过 LC 进一定量样品，以水和甲醇各 50% 为流动相(加入 1% 醋酸)，全扫描，作利血平质子化分子离子峰 m/z 609 的质量色谱图。用进样量和信噪比规定灵敏度指标。

6.2.6.4　质量稳定性和质量精度

质量稳定性主要是指仪器在工作时质量稳定的情况，通常用一定时间内质量漂移的质量单位来表示。例如某仪器的质量稳定性为：0.1 amu/12 hr，意思是该仪器在 12 小时之内，质量漂移不超过 0.1 amu。质量精度是指质量测定的精确程度。常用相对百分比

表示,例如,某化合物的质量为 152.0473 amu,用某质谱仪多次测定该化合物,测得的质量与该化合物理论质量之差在 0.003 amu 之内,则该仪器的质量精度为百万分之二十(20 ppm)。质量精度是高分辨质谱仪的一项重要指标,对低分辨质谱仪没有太大意义。

6.2.7 色谱-质谱联用技术简介

质谱仪是一种很好的定性鉴定用仪器,对混合物的分析却常常无能为力。色谱仪是一种很好的分离用仪器,但定性能力很差,二者结合起来,则能发挥各自专长,使分离和鉴定同时进行。因此,早在 20 世纪 60 年代就开始了气相色谱-质谱联用技术的研究,并出现了早期的气相色谱-质谱联用仪。70 年代末,这种联用仪器已经达到很高的水平,同时开始研究液相色谱-质谱联用技术。80 年代后期,大气压电离技术的出现,使液相色谱-质谱联用仪水平提高到一个新的阶段。目前,在有机质谱仪中,除激光解吸电离-飞行时间质谱仪和傅立叶变换质谱仪之外,所有质谱仪都是和气相色谱或液相色谱组成联用仪器。这样,使质谱仪无论在定性分析还是在定量分析方面都十分方便。同时,增加未知物分析的结构信息,为了增加分析的选择性,采用串联质谱法(质谱-质谱联用),也是目前质谱仪发展的一个方向。也就是说,目前的质谱仪是以各种各样的联用方式工作的。因此,本节将介绍各种质谱联用技术。

6.2.7.1 气相色谱-质谱联用仪(Gas Chromatography-Mass Spectrometer, GC-MS)

气相色谱-质谱联用仪主要由三部分组成:色谱部分、质谱部分和数据处理系统。色谱部分和一般的色谱仪基本相同,包括有柱箱、汽化室和载气系统,也带有分流/不分流进样系统,程序升温系统、压力、流量自动控制系统等,一般不再有色谱检测器,而是利用质谱仪作为色谱的检测器。在色谱部分,混合样品在合适的色谱条件下被分离成单个组分,然后进入质谱仪进行鉴定。

色谱仪是在常压下工作,而质谱仪需要高真空,因此,如果色谱仪使用填充柱,必须经过一种接口装置—分子分离器,将色谱载气去除,使样品气进入质谱仪。如果色谱仪使用毛细管柱,则可以将毛细管直接插入质谱仪离子源,因为毛细管载气流量比填充柱小得多,不会破坏质谱仪真空。

GC-MS 的质谱仪部分可以是磁式质谱仪、四极质谱仪,也可以是飞行时间质谱仪和离子阱。目前使用最多的是四极质谱仪。离子源主要是 EI 源和 CI 源

GC-MS 的另外一个组成部分是计算机系统。由于计算机技术的提高,GC-MS 的主要操作都由计算机控制进行,这些操作包括利用标准样品校准质谱仪,设置色谱和质谱的工作条件,数据的收集和处理以及库检索等。这样,一个混合物样品进入色谱仪后,在合适的色谱条件下,被分离成单一组成并逐一进入质谱仪,经离子源电离得到具有样品信息的离子,再经分析器、检测器即得每个化合物的质谱。这些信息都由计算机储存,根据需要,可以得到混合物的色谱图、单一组分的质谱图和质谱的检索结果等。根据色谱图还可以进行定量分析。因此,GC-MS 是有机物定性、定量分析的有力工具。

作为 GC-MS 联用仪的附件。还可以有直接进样杆和 FAB 源等。但是 FAB 源只能用于磁式双聚焦质谱仪。直接进样杆主要是分析高沸点的纯样品,不经过 GC 进样,而是直接送到离子源,加热汽化后,由 EI 电离。另外,GC-MS 的数据系统可以有几套数据库,

应用最为广泛的有 NIST 库和 Willey 库，前者目前有标准化合物谱图 13 万张，后者有近 30 万张。此外还有毒品库，农药库等专用谱库。

（1）质量色谱图（或提取离子色谱图） 总离子色谱图是将每个质谱的所有离子加和得到的。同样，由质谱中任何一个质量的离子也可以得到色谱图，即质量色谱图。质量色谱图是由全扫描质谱中提取一种质量的离子得到的色谱图，因此，又称为提取离子色谱图。假定作质量为 m 的离子的质量色谱图，如果某化合物质谱中不存在这种离子，那么该化合物就不会出现色谱峰。一个混合物样品中可能只有几个甚至一个化合物出峰。利用这一特点可以识别具有某种特征的化合物，也可以通过选择不同质量的离子作质量色谱图，使正常色谱不能分开的两个峰实现分离，以便进行定量分析。由于质量色谱图是采用一种质量的离子作色谱图。因此，进行定量分析时也要使用同一离子得到的质量色谱图测定校正因子。

（2）选择离子监测（Select Ion Monitoring ，SIM） 一般扫描方式是连续改变 Vrf 使不同质荷比的离子顺序通过分析器到达检测器。而选择离子监测则是对选定的离子进行跳跃式扫描。采用这种扫描方式可以提高检测灵敏度。由于这种方式灵敏度高，因此适用于量少且不易得到的样品分析。利用选择离子方式不仅灵敏度高，而且选择性好，在很多干扰离子存在时，利用正常扫描方式得到的信号可能很小，噪音可能很大，但用选择离子扫描方式，只选择特征离子，噪音会变得很小，信噪比大大提高。在对复杂体系中某一微量成分进行定量分析时，常常采用选择离子扫描方式。由于选择离子扫描不能得到样品的全谱。因此，这种谱图不能进行库检索，利用选择离子扫描方式进行 GC-MS 联用分析时，得到的色谱图在形式上类似质量色谱图。但实际上二者有很大差别。质量色谱图是全扫描得到的，因此可以得到任何一个质量的质量色谱图；选择离子扫描是选择了一定 m/z 的离子。扫描时选定哪个质量，就只能有那个质量的色谱图。如果二者选择同一质量，那么，用 SIM 灵敏度要高得多。

目前色质联用仪的数据库中，一般储存有近 30 万个化合物的标准质谱图。因此，GC-MS最主要的定性方式是库检索。由总离子色谱图可以得到任一组分的质谱图，由质谱图可以利用计算机在数据库中检索。检索结果，可以给出几种最可能的化合物。包括化合物名称、分子式、相对分子质量、基峰及可靠程度。

利用计算机进行库检索是一种快速、方便的定性方法。但是在利用计算机检索时应注意以下几个问题：

（1）数据库中所存质谱图有限，如果未知物是数据库中没有的化合物，检索结果也给出几个相近的化合物。显然，这种结果是错误的。

（2）由于质谱法本身的局限性，一些结构相近的化合物其质谱图也相似。这种情况也可能造成检索结果的不可靠。

（3）由于色谱峰分离不好以及本底和噪音影响，使得到的质谱图质量不高，这样所得到的检索结果也会很差。

因此，在利用数据库检索之前，应首先得到一张很好的质谱图，并利用质量色谱图等技术判断质谱中有没有杂质峰；得到检索结果之后，还应根据未知物的物理、化学性质以及色谱保留值、红外、核磁谱等综合考虑，才能给出定性结果。

6.2.7.2 液相色谱-质谱联用仪(Liquid Chromatography Mass Spectrometry, LC-MS)

LC-MS 联用仪是当代最重要的分离和鉴定的分析技术之一,主要由高效液相色谱,接口装置(同时也是电离源),质谱仪组成。以前应用较多的是气相色谱-质谱(GC-MS)联用。但是 GC 要求样品具有一定的蒸气压,只有 20% 的样品可不经过预先的化学处理而能满意地用气相色谱分离,多种情况下所研究的药物需要经过适当的预处理和衍生化,以使之成为易汽化的样品才能进行 GC-MS 分析。而 HPLC 可分离极性的、离子化的、不易挥发的高分子质量和热不稳定的化合物,同时 LC-MS 联机弥补了传统 LC 检测器的不足,使之应用更加广泛。LC-MS 联用技术的研究开始于 20 世纪 70 年代,与气相色谱-质谱联用技术不同的是液相色谱质谱联用技术经历了一个更长的实践、研究过程,液质联用仪的"接口"技术的发展是其阻碍之一,直到 90 年代才出现了被广泛接收的商品液相色谱质谱联用仪。

经典的质谱离子化方法是将样品在真空条件下加热挥发成气体后进行离子化的,而液相色谱分离的样品常常是沸点高、极性强、对热不稳定的化合物。因此,当 LC-MS 联用时用传统的离子源有可能发生样品的热分解,为了解决电离问题就应运而生了一些软电离技术。如快原子轰击(FAB)、热喷雾(TSP)、电喷雾电离(ESI)、大气压化学电离(APCI)以及最近发展起来的基质辅助激光解析电离(MALDI)等技术,由于这些技术的出现,使得在 LC-MS 研究中,样品离子化问题已逐步得到了解决,因此,它已不再成为考虑的主要对象。液质联用仪的"接口"应起到如下的作用:将洗脱剂及样品分子汽化;脱去大量的洗脱剂分子;以及完成对样品分子的电离等。现在普遍应用的液质联用"接口"技术为电喷雾电离(ESI)接口以及大气压化学电离(APCI)接口,在 LC-MS 联机应用中,以电喷雾电离为接口的 LC-ESI-MS 成为目前应用较广的质谱技术之一。

作为 LC-MS 联用仪的质量分析器种类很多,最常用的是四极杆分析器(简写为 Q),其次是离子阱分析器(Trap)和飞行时间分析器(TOF)。因为 LC-MS 主要提供相对分子质量信息,为了增加结构信息,LC-MS 大多采用具有串联质谱功能的质量分析器,串联方式很多。

LC 分析条件的选择要考虑两个因素:使分析样品得到最佳分离条件并得到最佳电离条件。如果二者发生矛盾,则要寻求折中条件。LC 可选择的条件主要有流动相的组成和流速。在 LC 和 MS 联用的情况下,由于要考虑喷雾雾化和电离,因此,有些溶剂不适合于作流动相。不适合的溶剂和缓冲液包括无机酸,不挥发的盐(如磷酸盐)和表面活性剂。不挥发性的盐会在离子源内析出结晶,而表面活性剂会抑制其他化合物电离。在 LC-MS分析中常用的溶剂和缓冲液有水、甲醇、甲酸、乙酸、氢氧化铵和乙酸铵等。对于选定的溶剂体系,通过调整溶剂比例和流量以实现好的分离。值得注意的是对于 LC 分离的最佳流量,往往超过电喷雾允许的最佳流量,此时需要采取柱后分流,以达到好的雾化效果。

质谱条件的选择主要是为了改善雾化和电离状况,提高灵敏度。调节雾化气流量和干燥气流量可以达到最佳雾化条件,改变喷嘴电压和透镜电压等可以得到最佳灵敏度。对于多级质谱仪,还要调节碰撞气流量和碰撞电压及多级质谱的扫描条件。

在进行 LC-MS 分析时,样品可以利用旋转六通阀通过 LC 进样,也可以利用注射泵

直接进样，样品在电喷雾源或大气压化学电离源中被电离，经质谱扫描，由计算机可以采集到总离子色谱和质谱。

与 GC-MS 类似，LC-MS 也可以通过采集质谱得到总离子色谱图。此时得到的总离子色谱图与由紫外检测器得到的色谱图可能不同。因为有些化合物没有紫外吸收，用普通液相色谱分析不出峰，但用 LC-MS 分析时会出峰。由于电喷雾是一种软电离源，通常很少或没有碎片，谱图中只有准分子离子，因而只能提供未知化合物的相对分子质量信息，不能提供结构信息。很难用来做定性分析。

为了得到未知化合物的结构信息，必须使用串联质谱仪，将准分子离子通过碰撞活化得到其子离子谱，然后解释子离子谱来推断结构。如果只有单级质谱仪，也可以通过源内 CID 得到一些结构信息。

LC-MS 分析得到的质谱过于简单，结构信息少，进行定性分析比较困难，主要依靠标准样品定性，对于多数样品，保留时间相同，子离子谱也相同，即可定性，少数同分异构体例外。

用 LC-MS 进行定量分析，其基本方法与普通液相色谱法相同。即通过色谱峰面积和校正因子（或标样）进行定量。但由于色谱分离方面的问题，一个色谱峰可能包含几种不同的组分，给定量分析造成误差。因此，对于 LC-MS 定量分析，不采用总离子色谱图，而是采用与待测组分相对应的特征离子得到的质量色谱图或多离子监测色谱图，此时，不相关的组分将不出峰，这样可以减少组分间的互相干扰，LC-MS 所分析的经常是体系十分复杂的样品，比如血液、尿样等。样品中有大量的保留时间相同、相对分子质量也相同的干扰组分存在。为了消除其干扰，LC-MS 定量的最好办法是采用串联质谱的多反应监测（MRM）技术。即对质量为 m_1 的待测组分做子离子谱，从子离子谱中选择一个特征离子 m_2。正式分析样品时，第一级质谱选定 m_1，经碰撞活化后，第二级质谱选定 m_2。只有同时具有 m_1 和 m_2 特征质量的离子才被记录。这样得到的色谱图就进行了三次选择：LC 选择了组分的保留时间，第一级 MS 选择了 m_1，第二级 MS 选择了 m_2，这样得到的色谱峰可以认为不再有任何干扰。然后，根据色谱峰面积，采用外标法或内标法进行定量分析。此方法适用于待测组分含量低，体系组分复杂且干扰严重的样品分析。比如人体药物代谢研究，血样，尿样中违禁药品检验等。

质谱仪器种类繁多，不同仪器应用特点也不同，一般来说，在 300 ℃左右能汽化的样品，可以优先考虑用 GS-MS 进行分析，因为 GC-MS 使用 EI 源得到的质谱信息多，可以进行库检索。毛细管柱的分离效果也好。如果在 300 ℃左右不能汽化，则需要用 LC-MS 分析，此时主要得相对分子质量信息，如果是串联质谱，还可以得一些结构信息。如果是生物大分子，如蛋白质，主要利用 HPLC - Orbitrap - MS，包括 HPLC - MALDI - TOF - Orbitrap - MS、HPLC -MALDI - LTQ - Orbitrap - MS 以及 UPLC - Orbitrap - MS 等，可以进行复杂生物样品中的痕量的低丰度蛋白的鉴定，蛋白质复合物的鉴定、蛋白质和多肽的全新测序，等等。

质谱分析法对样品有一定的要求。进行 GC-MS 分析的样品应是有机溶液，水溶液中的有机物一般不能测定，须进行萃取分离变为有机溶液，或采用顶空进样技术。有些化合物极性太强，在加热过程中易分解，例如有机酸类化合物，此时可以进行酯化处理，

将酸变为酯再进行 GC-MS 分析,由分析结果可以推测酸的结构。如果样品不能汽化也不能酯化,那就只能进行 LC-MS 分析了。进行 LC-MS 分析的样品最好是水溶液或甲醇溶液,LC 流动相中不应含不挥发盐。对于极性样品,一般采用 ESI 源,对于非极性样品,采用 APCI 源。

6.3 质谱中离子的类型

有机质谱仪器中离子源不同,形成离子的状况也不相同。常规的电子轰击离子源(EI)离子源中常产生分子离子、同位素离子、较多的碎片离子,在无场区还可能产生亚稳离子。其他离子源中还可以产生的离子有准分子离子、簇离子、负离子、多电荷离子等,这一节主要讨论分子离子、同位素离子、碎片离子和亚稳离子。

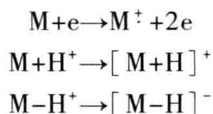
软电离离子源一般获得丰度较高的分子离子或准分子离子,而碎片离子相对较少,由于 EI 质谱可以得到较多的碎片离子,给出丰富的分子结构信息,为有机结构鉴定中常用的电离方法。一般的质谱图谱集,数据表以及将要讨论的各种分子的断裂规律都是指的 EI 质谱。

质谱图的横坐标是离子的质荷比(m/z),纵坐标为离子的“丰度”(abundance),所谓丰度是指质量分析器所检测到的某一质荷比离子的数量,亦即某一质荷比离子出现的几率。离子的丰度越高,表明生成该离子的裂解反应越有利,而这又与分子的结构相关联。一张质谱图包含了离子的质荷比及其丰度两方面的信息。在质谱图中根据表示的方式不同分为相对丰度和绝对丰度。相对丰度是以质谱中最强的峰高作为 100% 称为基峰(base peak,B),其他所有的离子峰按基峰归一化计算而得的相对高度即为它们的相对丰度。绝对丰度是以各种质荷比的离子峰高相加的总和作为 100%,然后与各离子峰的高度比较而得。绝对丰度常以希腊字母 Σ 表示,一般认为 m/z 40 以下的离子峰意义不大,因此绝对丰度表示法规定以 m/z 40 到分子离子各峰高度总和为基准计算各个峰的高度,这样的结果以 Σ40 表示。如绝对丰度为 10% 的离子可表示为 10% Σ40。相对丰度和绝对丰度表示方法的图形外貌是相似的,只是纵坐标的读数不同而已。目前常用的表示方法为相对丰度。

6.3.1 分子离子

6.3.1.1 分子离子(molecular ion)的表示

一个分子不论通过何种电离方法(如电子轰击电离等),使其丢失一个外层价电子而形成带正电荷的离子,称为分子离子(也有称为母体离子)。用 $M^{\dot{+}}$ 表示,在已经发表的 EI 质谱图上约 80% 左右存在分子离子峰。若是样品分子通过某种软电离方法得到一个质子或失去一个质子,形成$[M+H]^+$或$[M-H]^-$离子,则称为准分子离子(quasi molecular ion,QM)。表示方法分别如下式所示:

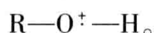


$$M+e \rightarrow M^{\dot{+}}+2e$$
$$M+H^+ \rightarrow [M+H]^+$$
$$M-H^+ \rightarrow [M-H]^-$$

由分子离子峰的 m/z 值可以推导出准确的相对分子质量,高分辨质谱的分子离子峰还可提供精确的相对分子质量,由此可方便地推断出化合物的分子式,所以识别分子离子峰是很重要的。

有机化合物在 EI 离子源的作用下失电子难易顺序一般为 n 电子>π 电子>σ 电子,对于分子离子的电荷在什么位置上,有以下几种情况:

(1)若分子中含有杂原子如 O、S、N 等,电荷的位置在杂原子上。例如:



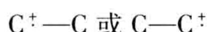
$$R—O^{+\cdot}—H。$$

(2)如果一个分子中有两种杂原子,就可生成两种分子离子。例如:



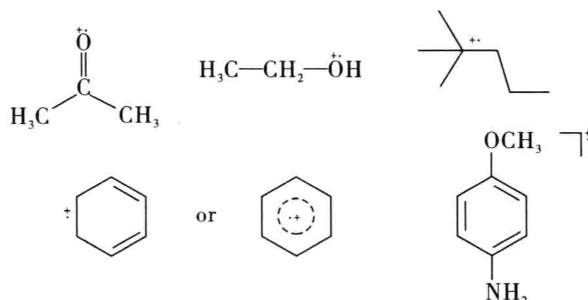
$$HO^{+\cdot}CH_2CH_2NH_2 \qquad HOCH_2CH_2N^{+\cdot}H_2$$

(3)含双键无杂原子的分子离子,正电荷位于双键的一个碳原子上。例如:



$$C^{+\cdot}—C \text{ 或 } C—C^{+\cdot}$$

当难以判断分子离子的电荷位置时可表示为 $M^{+\cdot}$ 或 $[M]^{+\cdot}$。下面是一些分子离子表示方式的示例:



6.3.1.2　**分子离子峰的强度**

分子离子峰的丰度与有机化合物结构的稳定性和离子化需要的总能量有关。在实际观察中,一些熔点较低,不易分解、容易升华的化合物都能出现较强的分子离子峰,分子中含有较多羟基、氨基和多支链的化合物,分子离子峰较弱或观察不到。在 EI(70ev)MS 图中,有 15% ~20% 的分子离子峰不出现或极弱。分子离子峰的强、弱甚至消失,主要取决于分子离子的稳定性,而这与化合物的结构类型有关。一般引起分子离子峰减弱的原因一是分子离子裂分后生成的碎片结构能很好地稳定正电荷;二是分子离子消除稳定的中性分子。如醇消去水。一般分子离子峰的丰度与分子结构有如下关系:

(1)环化物都具有强度很高的分子离子峰,以 π 键共轭的芳香体系更为稳定,在质谱中分子离子峰往往成为基峰。因为要使环状化合物分子离子峰 m/z 改变,必须打开两个键。

(2)共轭多烯及硫醇、硫醚化物具有较强的分子离子峰。

(3)烯烃的分子离子峰比相应烷烃的丰度高,烯烃的对称性越高,其分子离子峰丰度越大。

(4)分子碳链在 C_8 以内时,随着碳链增长,分子离子峰丰度下降;而碳链超过 C_8 以后,链长增加,分子离子峰的丰度又有上升的趋势。

(5)分子链支化程度增高,分子离子的稳定性降低,表现较小的丰度。

(6)脂肪醇、胺、腈和缩醛分子容易断裂,分子离子峰丰度很低,有时观察不到。

因此分子离子峰的相对丰度可以提供有关分子结构特点的信息。按照化合物的结构特点,列出如下分子离子峰的丰度顺序:芳香环(芳香、杂环)>脂环>硫醚>硫酮>共轭烯烃>直链烷烃>酰胺>酮>醛>胺>脂>醚>羧酸>支链烃>腈>伯醇>叔醇>缩醛。如果某化合物质谱的最高 m/z 峰的丰度很小,该化合物一定不是芳香族化合物,或最高 m/z 峰可能是杂质峰。对于醇类化合物,如果 m/z 值最大峰的丰度很大,该峰一定不是分子离子峰,应是醇的碎片峰,因为醇分子离子很容易消除稳定的中性分子(水分子)。

6.3.1.3 分子离子峰的判断

构成分子离子峰有三个必要条件:

(1) 在质谱图中必须是最高质量的离子(同位素离子峰除外);

(2) 必须是一个奇电子离子(指 EI 离子源);

(3) 在高质量区,它能合理地丢失中性碎片而产生重要的碎片离子。

样品分子电离失去一个电子形成的分子离子除了伴随的同位素峰外,必然出现在质谱图中的最高质量处。中性分子失去孤电子对中或一对成键电子中的一个电子,而形成的分子离子必定是一个自由基正离子,即具有“奇电子”的离子(odd-electronions, OE^{+}),分子离子继续断裂丢失自由基形成“偶电子离子”(even-electronion, EE^{+})或丢失中性分子形成另一个“奇电子”离子碎片,如此继续。所丢失的中性碎片应为具有合理组成的有机基团或稳定的小分子,如 M-15(CH_3),M-17(OH),M-18(H_2O),M-31(OCH_3)等等,Lederberg 和 Djerassi 等认为质量差在 4~13,21~26,37~38,50~53,65,66 是不可能的,也是不合理的。如在最高质量端出现这些差额,则此时最高质量峰就不是分子离子峰。后来发现在个别化合物的质谱上有时会出现质量差 25($\cdot C_2H$),26(C_2H_2, $\cdot CN$),37($\cdot H_2Cl$),51($\cdot CHF_2$),53($\cdot C_4H_5$)也是合理的。

在质谱中凡是分子离子都必须同时满足上述三个条件,这三个条件中任何一条不能满足都不应是分子离子。但以上三条还不是充分的条件,也就是说,这三个条件都满足了仍有可能不是分子离子,还需要用其他方法加以验证:

(1)氮规律。在组成有机化合物的元素中,对绝大多数天然丰度最高的同位素而言,偶数质量的元素具有偶数化合价,奇数质量的元素具有奇数化合价,如 ^{12}C、^{16}O、^{32}S、…的化合价是偶数,^{1}H、^{35}Cl、^{31}P 的化合价为奇数,只有氮同位素 ^{14}N 的质量数为偶数,其化合价却为奇数,成为一种特例。因此得到如下规律:在有机化合物中,凡含有偶数氮原子或不含氮原子的,相对分子质量一定为偶数,反之,凡含有奇数氮原子的,相对分子质量一定是 奇数,这就是氮规律。据此可得氮规律的推论:当分子断裂一个单键而形成包括分子中全部氮原子的碎片离子时,则由具有偶数质量的分子离子得到奇数质量的碎片离子,而由奇数质量的分子离子得到偶数质量的碎片离子。

运用氮规则将有利于分子离子峰的判断和分子式的推定,经元素分析确定某化合物的元素组成后,若最高质量的离子的质量与氮规则不符,则该离子一定不是分子离子。

(2)分析碎片离子。用高分辨质谱分析各碎片离子时,碎片离子的元素组成都应包含在分子离子峰内,若碎片离子的元素组成和数量超出估计的“分子离子”时,则肯定这

种估计是错误的。

一些化合物在质谱中常可以裂解为两大部分



$$[ABCD]^{+\cdot} \longrightarrow AB^{+} + \cdot CD$$



$$[ABCD]^{+\cdot} \longrightarrow AB\cdot + CD^{+}$$

因此,如在这样的质谱图中找到最高质量峰恰为两个碎片离子质量之和,也可以作为这最高质量峰为分子离子峰的一个证据。有时化合物的质谱仅出现比相对分子质量多一个氢或少一个氢的所谓"准分子离子",则两个碎片之和也应比这种准确分子离子差一个质量单位。如乙醇缩庚醛的 EI 质谱($M^{+\cdot}$-188)出现 159、29、143、45、103、85 等碎片离子,其中两两之和都是 188,但最高质量峰仅为 187,且强度很弱,这个 187 峰即为 M-H 的准分子离子峰。从而也给出了这个分子的裂解信息。

(3) 区别分子离子峰与[M+H]和[M-H]峰。分子离子峰虽然出现,但有时在其附近出现相对丰度大大超过正常的同位素贡献的强峰,使人不易辨认哪一个是分子离子峰。这些强峰多数情况为$[M+H]^{+}$或$[M-H]^{-}$峰。

一些有机化合物,特别是醇、醚、胺、氨基酸酯、胺醇类化合物,无论 CI 源,或其他软电离技术,都很容易产生准分子离子,*m/z* 值落在同位素分子离子峰簇/的$[M+1]^{+}$峰处。通常,离子源处于低压,分子和离子碰撞几率很小,分子-离子一旦碰撞,它们之间的反应即可发生,产生$[M+H]^{+}$峰。为了确证准分子离子,可以改变离子源的压力,增加压力,增加离子-分子碰撞机会,增加了$[M+H]^{+}$峰的丰度。还可以通过降低离子源排斥极的电压,增长离子在离子源中的停留时间,即增加离子一分子碰撞几率,又一次增加$[M+H]^{+}$峰的丰度。

$[M-H]^{-}$峰是分子离子发生 α—断裂丢失氢原子形成的。为辨认这种离子,可将轰击电子的电压降到刚出现峰的最低限度,这样将会降低仪器的灵敏度及所有碎片离子的丰度,当然也降低了$[M-H]^{-}$峰的丰度,但增加了分子离子峰的相对丰度。另外,分析亚稳离子也是验证分子离子的有效方法。

6.3.1.4 不出现分子离子峰的补救方法

在质谱图中分子离子峰有时不出现或丰度极低难以确认,这时可根据不同情况改变实验条件予以验证。

(1)降低轰击电子的能量　EI 源电子束通常的轰击能量为 70 eV,操作时,可降低轰击能量至 10~20 eV 以减少形成的分子离子继续断裂的几率,降低了碎片离子的丰度,使分子离子峰的相对丰度增加,从而可能辨认出分子离子。

(2) 改用 CI,FI,FD 等软电离方法　降低轰击电子能量的结果会使仪器的灵敏度下降,虽然分子离子峰的丰度有所提高,但离子的绝对强度降低,一些由于热不稳定和低挥发性等原因而不出现分子离子峰的化合物,用这种办法不会得到预期的效果。这时可采取各种软电离的办法,虽然碎片离子大量减少,但可以突出分子离子峰。

(3) 降低样品的汽化温度　汽化温度的降低可以减少分子离子进一步断裂的可能性,分子离子峰的相对丰度增加。如三十烷烃在 340 ℃时汽化,不出现分子离子峰,改变 70 ℃汽化时分子离子峰的丰度接近基峰。

(4) 制备衍生物　在 EI 质谱中不出现分子离子峰的化合物大多数是挥发性低,或容

易由分子中失去稳定的小分子，如醇类、酸类等。若先将这类化合物进行化学处理使之变成易挥发或比较稳定的衍生物，可能比较容易得到衍生物的分子离子峰，从而推断原来化合物相应的分子离子峰。常用的化学处理方法有：用乙酸酐$(CH_3CO)_2O$或酰氯(CF_3COCl，CH_3COCl)将羟基、氨基乙酰化；用碘甲烷(CH_3I)、硫酸二甲酯[$(CH_3O)_2SO_2$]或重氮甲烷(CH_2N_2)将氨基、羟基甲基化；用三甲氯硅烷[$(CH_3)_3SiCl$]将羟基硅醚化等。其中三甲基硅醚化是最好的方法，因为反应简单，大部分羟基都能定量反应，而且硅醚化后的衍生物挥发性增加。例如葡萄糖在 EI 质谱中不仅得不到分子离子峰，而且可用的碎片离子丰度也很小，但用三甲基氯硅烷处理后则可以观察到衍生物的分子离子峰。

6.3.2 同位素离子及分子式的确定

元素周期表中的大部分元素在自然界中并非以单一的原子形式存在，而是由质量数不同的两种或两种以上的原子按一定的比例存在。这些质量数不同的原子称为同位素，如^{1}H、^{2}H，碳有^{12}C、^{13}C；氧有^{16}O、^{17}O、^{18}O；它们在自然界存在的百分含量是恒定的。在质谱中，会出现含有这些同位素的离子峰，这种离子称为同位素离子。

分子离子一般指由天然丰度最高的同位素组合的离子。相应的由相同元素的其他同位素组成的离子即为同位素离子，在质谱图中称为同位素峰。同样，其他离子也伴随出现其相应的同位素峰。高分辨质谱仪已将元素各同位素质量测定精确到小数点后 9 ~ 10 位，一些元素的同位素原子量和天然丰度见表 6.2。

表 6.2 一些元素的同位素原子量和天然丰度表

同位素	原子量 $^{12}C=12.0000000000$ u	天然丰度 (%)	同位素	原子量 $^{12}C=12.0000000000$ u	天然丰度 (%)
^{1}H	1.007825037	99.985	^{30}Si	29.9737717	3.10
^{2}H	2.014101787	0.015	^{31}P	30.9737634	100.00
^{12}C	12.0000000000	98.90	^{32}S	31.9720718	95.02
^{13}C	13.003354839	1.10	^{33}S	32.9714591	0.75
^{14}N	14.003074008	99.634	^{34}S	33.96786774	4.21
^{15}N	15.000108978	0.366	^{36}S	35.9670790	0.02
^{16}O	15.99491464	99.762	^{35}Cl	34.968852729	75.77
^{17}O	16.9991306	0.038	^{37}Cl	36.965902624	24.23
^{18}O	17.99915939	0.200	^{79}Br	78.9183361	50.69
^{19}F	18.99840325	100.00	^{81}Br	80.916290	49.31
^{28}Si	27.9769284	92.23	^{127}I	126.904477	100.00
^{29}Si	28.9764964	4.67			

同位素峰相对于分子离子峰的丰度取决于分子中所含某元素的数目及其天然丰度。分析同位素离子对推断分子的元素组成起着重要作用。从表中可以看出：丰度比较小的同位素有^{13}C、^{2}H、^{18}O、^{15}N和^{33}S，丰度比较大的有^{34}S、^{37}Cl和^{81}Br，因而它们的同位素离子峰的丰度较强，易于识别。具有丰度较高的同位素的元素在分子中的存在与数量的确定比较方便。而对同位素丰度较低的元素只能大概地估计，不能得到精确的数值。

6.3.2.1 氯、溴等特殊元素的识别和数量的确定

^{37}Cl为^{35}Cl的32.5%（1/3），因此若$C_xH_yCl_n$中$n=1$时，其$M+2$峰/M峰$=1/3$。当$n>1$时，比值为二项式$(a+b)^n$的展开而得。式中a和b分别表示轻的和重的同位素丰度，n表示分子中存在的同位素数目。同理溴的同位素间比值接近1∶1，它们的存在从质谱图中很容易判别。当分子中含有多个这类原子时，各种同位素峰相对丰度可用二项式来近似地计算。

含有多个相同的卤素同位素峰的相对丰度可按下式计算：

$$(a+b)^n$$

例如在$CHCl_3$分子中含有三个Cl，$n=3$，$a=3$，$b=1$。

$$(a+b)^n=a^3+3a^2b+3ab^2+b^3=27+27+9+1$$

所以在谱图上观察到四个峰，质量数分别差2，强度比为27∶27∶9∶1，则表示分子中含有3个氯原子。CH_3Cl、$CHCl_3$以及含6个氯原子的农药分子同位素丰度比见图6.28、图6.29、图6.30所示。

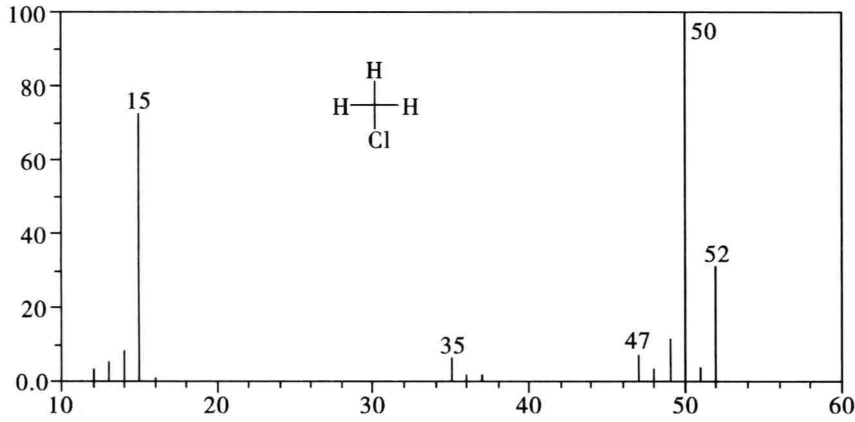


图6.28 CH_3Cl分子同位素丰度比

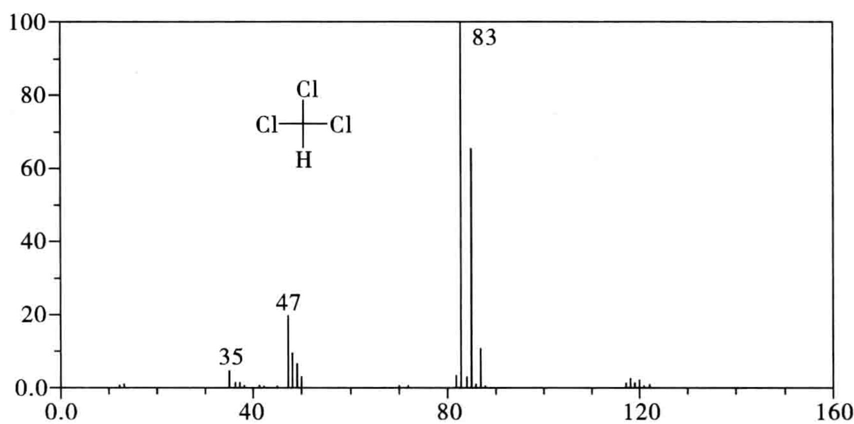


图 6.29　$CHCl_3$分子同位素丰度比图

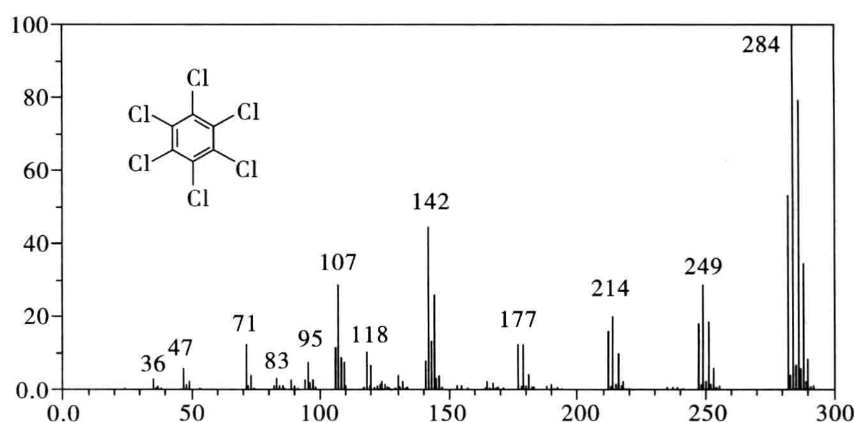


图 6.30　含 6 个氯原子的农药同位素丰度比

CH_3Br 以及 CH_2Br_2分子同位素丰度比见图 6.31、图 6.32 所示。

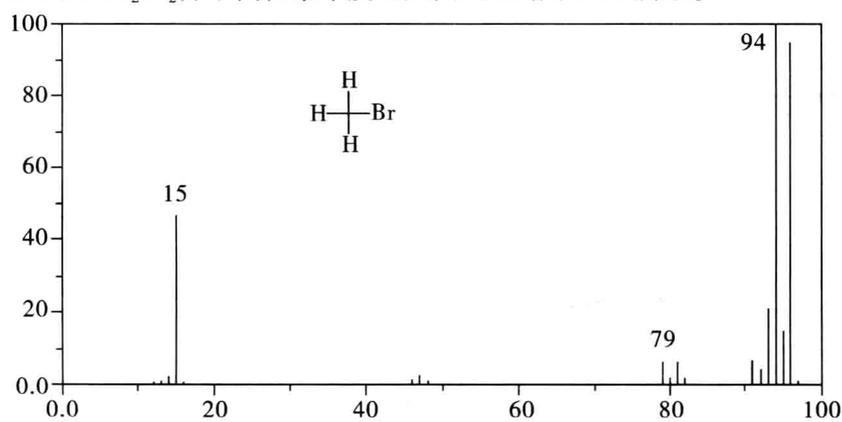


图 6.31　CH_3Br 分子同位素丰度比

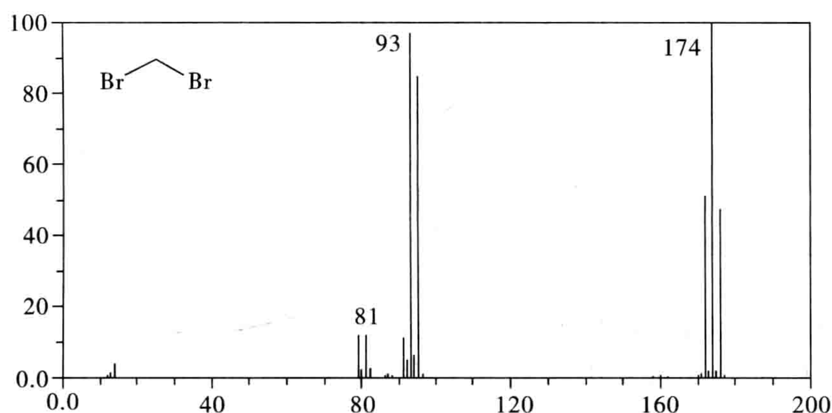


图 6.32　CH_2Br_2 分子同位素丰度比

当含有两种多个卤素时，各同位素峰的相对丰度按二项式展开乘积计算：

$$(a+b)^n \cdot (c+d)^m$$

式中，a 为甲元素轻同位素的天然丰度；b 为甲元素重同位素的天然丰度；n 为甲元素在分子中的原子数；c 为乙元素轻同位素的天然丰度；d 为乙元素重同位素的天然丰度；m 为乙元素在分子中的原子数。

例如对于含一个氯原子及两个溴原子的化合物，用 3∶1（含一个氯原子的丰度比），与 1∶2∶1（含两个溴原子的丰度比）组合，可知它的 $m:m+2:m+4:m+6=3:7:5:1$，见图6.33所示。

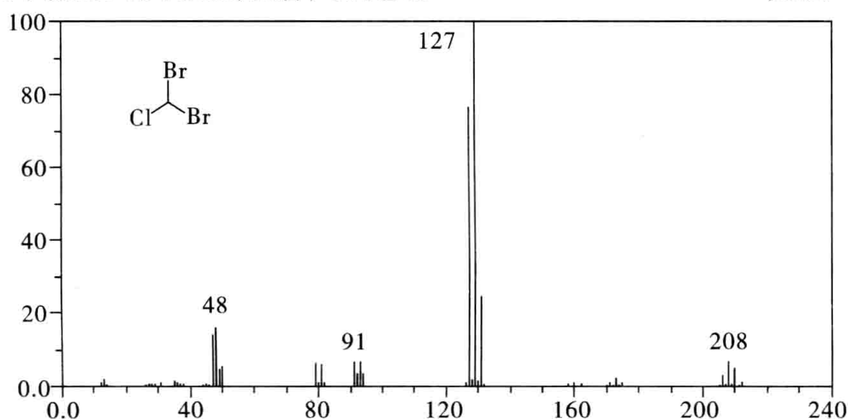


图 6.33　$CHClBr_2$ 分子同位素丰度比

又例如，某化合物中含有两个氯和两个溴原子时同位素峰相对强度比为

$Cl:(3+1)^2=$			9	6	1
$Br:(1+1)^2=$			1	2	1
			9	6	1
		18	12	2	
	9	6	1		
	9:	24:	22:	8:	1

即 M∶(M+2)∶(M+4)∶(M+6)∶(M+8)= 9∶24∶22∶8∶1

含有氯和溴元素的同位素峰的分布图形特征性较强,如图 6.31 所示。

因此,由同位素离子峰的丰度即可判断分子中含有几个氯或溴原子,该方法同样也适用于对碎片离子的分析判断。从元素的天然同位素丰度表中我们还可以得出其他的结论。一是^{13}C 的天然丰度为^{12}C 的 1.08%,如在 CH_4 质谱中,有其分子离子峰 m/z = 17、16,而其相对强度之比 I_{17}/I_{16} = 0.011,而在丁烷中,出现一个^{13}C 的几率是甲烷的 4 倍,则分子离子峰 m/z = 59、58 的强度之比$^{59}I/^{58}I$ = 0.044。同样,在丁烷中出现 M+2(m/z = 60)同位素峰的几率为 0.00024,即$^{60}I/^{58}I$ = 0.00024,非常小,故在丁烷质谱中一般看不到[M+2]$^+$峰。因此若分子式为 C_nH_{2n+2},其 M+1 峰约为 M 峰的 n×1.1%。反过来我们可以从 M+1 峰和 M 峰的丰度比来大致判断未知物分子中含有几个碳原子。另外^{33}S 为^{32}S 的 0.78%,^{34}S 为^{32}S 的 4.40%,因此含有硫原子的化合物的 M+1 峰和 M+2 峰都较强,以此特征可以帮助我们判断硫原子的存在。

6.3.2.2 利用分子离子峰的同位素峰簇确定分子式

分子中各元素同位素质量组合在质谱图上出现的分子离子峰簇、分别表示为 M$^+$、[M+1]$^+$、[M+2]$^+$, M$^+$是由各元素最轻同位素构成;[M+1]$^+$由各元素中任一个 m/z 值多一个质量数的较重同位素和其他最轻同位素构成,[M+2]$^+$为任何两个 m/z 值多一个质量数或一个 m/z 多两个质量数同位素和其他最轻同位素构成……这些同位素离子峰簇的相对丰度对于相对分子质量整数部分相同而小数部分不同的分子是不同的,例如苯甲酸丁酯($C_{11}H_{14}O_2$)分子离子峰簇为 M$^+$ 178、[M+1]$^+$ 179、[M+2]$^+$ 180,相对丰度分别为 100、12.19、1.08;而乙基苯丁醚($C_{12}H_{18}O$)分子离子峰簇 M$^+$ 178 ∶[M+1]$^+$ 179 ∶[M+2]$^+$ 180 = 100 ∶13.29 ∶1.01,因此利用分子离子峰簇相对丰度值的差别可以区别确定苯甲酸丁酯和乙基苯丁醚两个化合物,从而可以利用分子离子峰簇相对丰度值来确定未知物的分子式。

1963 年,J. H. Beynon 和 A. E. Williams 计算了相对分子质量在 500 以下只含碳、氢、氧、氮化学式的 M$^+$,[M+1]$^+$,[M+2]$^+$相对丰度,并按 M 大小排列,列其 M+1,M+2 峰的丰度,过去出版的光谱书后面常附有 Beynon 表,供读者在质谱图中找出的分子离子峰簇加以核对,见表 6.3 Beynon 表节录。若每一个峰丰度都由表中[M+1]$^+$,[M+2]$^+$各丰度计算值相近的元素组成,并符合氮规律,该式子即为未知物的分子式。当然在利用 Beynon 表确定化合物分子式时还要结合两个规律,一是氮规律;二是原子价规律,指所有单价元素(H、N、X 等)原子个数之和必然是偶数。利用这两个规律可以进一步缩小范围,最终得到未知物的分子式。

表 6.3 部分 Beynon 表

分子式	M+1	M+2
$C_7H_{10}N_4$	9.25	0.38
$C_8H_8NO_2$	9.23	0.78

续表 6.3

分子式	M+1	M+2
$C_8H_{10}N_2O$	9.61	0.61
$C_8H_{12}N_3$	9.98	0.45
$C_9H_{10}O_2$	9.96	0.84
$C_9H_{12}NO$	10.34	0.68
$C_9H_{14}N_2$	10.71	0.52

例 6.2　某化合物的质谱数据：M = 150，PM% = 100，P(M+1)% = 10.2，P(M+2)% = 0.88，确定其可能的分子式。

解　根据 M+2 峰丰度可知，分子中仅含 C、H、O、N，无 Br、Cl、S；

根据"氮规律"知，含偶数个 N 或不含 N；

根据 M+1 峰可推知 C 数：$w = 10.2/1.1 \approx 9$，即含 9 个 C 或 8 个 C；

查 Beynon 表，找出相对分子质量 150，含 9 个 C 或 8 个 C 的可能的元素组成，如表 6.4所示。

表 6.4　可能的元素组成

分子式	P(M+1)%	P(M+2)%
$C_9H_{10}O_2$	9.96	0.84
$C_9H_{12}NO$	10.34	0.68
$C_9H_{14}N_2$	10.71	0.52
$C_8H_{12}O_3$	9.98	0.45
$C_8H_{10}N_2O$	9.61	0.61
$C_8H_8NO_2$	9.23	0.78

根据"氮规则"，可以排除 $C_9H_{12}NO$、$C_8H_8NO_2$，根据同位素丰度比则最接近、最可能的分子式为 $C_9H_{10}O_2$。

例 6.3　一未知物相对分子质量为 136，M+1 峰为 M 峰的 11.1%；M+2 为 M 峰的 0.57%。

由 Beynon 表，再根据氮规律、原子价规律以及分子式的合理性，推断出分子式为$C_{10}H_{16}$。

例 6.4　相对分子质量为 151 的某化合物，经测其 MS 得：

M	M+1	M+2	M+3
100	10.4	32.1	2.89

由 M+2/M = 32.1%，可推断出分子中含有一个 Cl 原子。

∴ C、H、O、N 之和 = 151−35 = 116

查 Beynon 表，推出化学式为 C_8H_6N，因此其分子式为 C_8H_6NCl。

6.3.2.3 利用高分辨质谱仪对相对分子质量的精确测定确定未知物的分子式

通常计算化合物相对分子质量的方法，是用组成化合物各元素的各同位素质量乘以各同位素的自然丰度（同位素在自然界中存在的恒定的百分含量）再乘以该元素的原子个数加起来的总和，但质谱图中并不出现通常计算出的相对分子质量峰，而记录的是分子离子峰簇，即各种同位素组成的分子离子及同位素离子峰。高分辨质谱仪可精确地测定分子离子峰 m/z 值，并和各种分子式理论计算的相对分子质量 M（组成分子各元素的最轻同位素高分辨质谱仪测得质量值乘以各元素的原子个数加起来的总和）比较，M 数值上最接近的分子式最有可能是未知物的分子式。由于高分辨质谱仪已精确到小数点后 9 ~ 10 位，因此可利用其分子离子峰直接判断出分子式。

例 6.5　CO、N_2、C_2H_4、CH_2N 的式量虽然都是 28，如果用高分辨的质谱仪测定，可以得到误差在±0.006 的精密质量，其精密质量分别为：

27.994914　28.006147　28.031299　28.018723

因此可以利用高分辨质谱仪直接区分上面四个化学式。

例 6.6　高分辨质谱仪测得未知试样的 M^+ m/z 为 184.1944，质量数最为接近的分子式 $C_{11}H_{20}O_2$ 和 $C_{11}H_{24}N_2$，M^+ 计算值分别为 184.14633 和 184.1939489，从而可确定未知物分子式为 $C_{11}H_{24}N_2$ 而不是 $C_{11}H_{20}O_2$。

例 6.7　高分辨质谱测得 M^+ 为 150.1045，IR 发现其有羰基。若设定质谱仪测定误差在±0.006，则在 Beynon 表中找 150.1105 ~ 150.0985 之间的式子有 4 个。根据分子式的合理性以及氮规律等最后确定其分子式为 $C_{10}H_{14}O$。

6.3.3 碎片离子

广义的碎片离子（fragment ion）为由分子离子裂解产生的所有离子。一般分子离子产生后可能具有较高的能量，将会通过进一步碎裂或重排而释放能量，碎裂后产生的离子形成的峰称为碎片离子峰。任何一个离子（分子离子或碎片离子）进一步裂解生成质荷比较小的离子，前者称为后者的母离子或前体离子（precursor ion），后者称为前者的子离子（daughter ion）。分子离子是母离子的特例。在质谱解析中，若能确定两离子间的这种“母子”关系，有助于推导化合物的结构。一般从分子离子脱去的常见碎片见表 6.5。

在化合物分子中，电子都是配对的。化合物分子被电子轰击，失去一个电子而形成单电荷的分子离子，此离子必然含有一个未成对的电子，因此分子离子是一个游离基离子。分子离子碎裂可产生含有一个未成对电子的碎片离子。所有这些含有未成对电子的离子称为奇电子离子（odd electron ion，以 OE+・表示）。奇电子离子类似于游离基，一般来说，它比较活泼，较容易碎裂。由一个奇电子离子碎裂也可产生不含未成对电子（即电子全配对）的碎片离子，称为偶电子离子（even electron ion。以 EE+表示）。从热力学观点考虑，偶电子离子碎裂产生偶电子碎片离子是有利的，而产生奇电子碎片离子是不利的，但也有少数例外的情况。

表 6.5　从分子离子脱去的常见碎片

离子	碎片	离子	碎片	离子	碎片	离子	碎片	离子	碎片
M-1	H	M-19	F	M-30	C_2H_6，NO CH_2O	M-42	CH_2CO，C_3H_6	M-55	C_4H_7
M-2	H_2	M-20	HF	M-31	OCH_3	M-43	CH_3CO，C_3H_7	M-56	C_4H_8
				M-32	CH_3OH,S	M-44	CO_2，C_3H_8	M-57	C_4H_9，C_2H_5CO
M-15	CH_3	M-26	C_2H_2	M-33	H_2O+CH_3，HS	M-45	CO_2H，OC_2H_5	M-58	C_4H_{10}
M-16	O，NH_2	M-27	HCN	M-34	H_2S	M-46	C_2H_5OH，NO_2	M-60	CH_3COOH
M-17	OH，NH_3	M-28	CO，C_2H_5			M-48	SO		
M-18	H_2O	M-29	CHO，C_2H_5	M-41	C_3H_5				

上述各点可归纳如下：

(1)奇电子离子——含有一个未成对电子的离子；

(2)偶电子离子——不含未成对电子(即电子全配对)的离子；

(3)奇电子离子碎裂可产生奇电子碎片离子或偶电子碎片离子；

(4)偶电子离子碎裂产生偶电子碎片离子是有利的。

有机化合物受高能作用时会产生各种形式的分裂,一般强度最大的质谱峰对应于最稳定的碎片离子,通过各种碎片离子相对峰高的分析,有可能获得整个分子结构的信息。但由此获得的分子拼接结构并不总是合理的,因为碎片离子并不是只由分子离子一次碎裂产生,而且可能会由进一步断裂或重排产生,因此要准确地进行定性分析最好与标准图谱进行比较。

分子离子或碎片离子进一步裂解途径的复杂程度决定于下列因素,一是最初给予 M 的能量;二是离子本身的结构;其次是离子从生成到被检出的时间。而有关裂解反应参见本章第四节。

6.3.4　亚稳离子

从离子源出口到达检测器之前产生并记录下来的离子称亚稳离子(metastable ion),其对应的峰称为亚稳峰。离子从离子源到达检测器所需时间约 10^{-5} 秒(随仪器及实验条件而变),寿命大于 10^{-5} 秒的稳定离子足以到达检测器,而寿命小于 10^{-5} 秒的离子可能裂解($m_1 \rightarrow m_2$+中性碎片)。新生成的离子 m_2 在质量上和动能上都不同于 m_1，由于是在飞

行途中形成的，它也不处在质谱中 m_2 的质量位置。如图 6.34 所示，加速质量为 m_1 的离子在飞行途中碎裂，失去一中性自由基或中性小分子，得到质量为 m_2 的碎片离子，则记录下的表观质量 m^* 即为亚稳离子，所显示的离子峰即为亚稳离子峰。

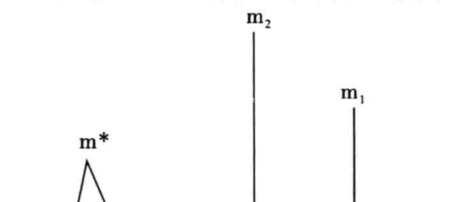


图 6.34　亚稳峰（m^*）、子离子峰（m_2）及母离子峰（m_1）的峰位示意图

亚稳离子峰的特点：

（1）峰弱，强度仅为 m_1 峰的 1% ~3% 。

（2）峰钝，一般可跨 2 ~5 个质量单位，峰形为小突起。

（3）质荷比常为小数，与母离子和子离子有下述关系：

$$m^* = (m_2)^2/m_1$$

亚稳离子峰对推测分子结构有帮助，可以帮助寻找和判断离子在裂解过程中的相互关系，有助于了解裂解规律，解析复杂图谱。但并不是所有的分裂过程都会产生 m^*，因此没有 m^* 峰并不意味着没有某一分裂过程。

例 6.8　对氨基茴香醚在 *m/z* 94.8 和 59.2 处，出现两个亚稳离子峰（图 6.35），试据此推断离子间的裂解关系。

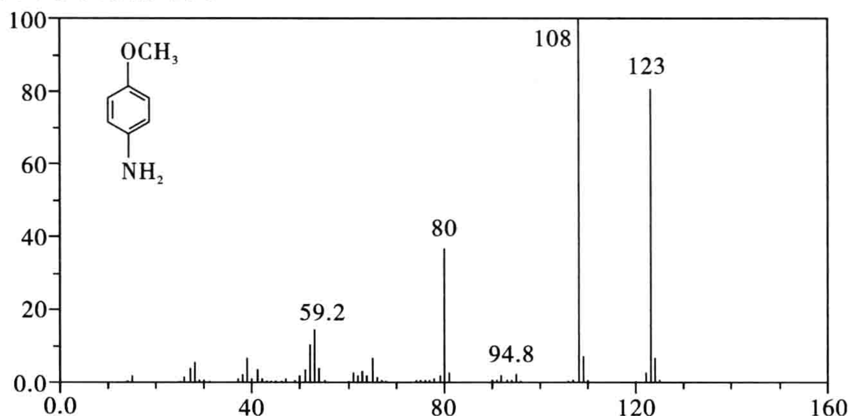


图 6.35　对氨基茴香醚的质谱（部分）图

解　根据计算：$108^2/123 = 94.8$；$80^2/108 = 59.2$，证实有 *m/z* 123 → *m/z* 108 → *m/z* 80的裂解过程。

为了得到更多的有关分子离子和碎片离子的结构信息，早期的质谱工作者把亚稳离子作为一种研究对象。研究亚稳离子对搞清离子的母子关系，对进一步研究结构十分有

用。于是，在双聚焦质谱仪中设计了各种各样的磁场和电场联动扫描方式，以求得到子离子，母离子和中性碎片丢失。尽管亚稳离子能提供一些结构信息，但是由于亚稳离子形成的几率小，亚稳峰太弱，检测不容易，而且仪器操作也困难，因此，后来发展成在磁场和电场间加碰撞活化室，人为地使离子碎裂，设法检测子离子，母离子，进而得到结构信息。这是早期的质谱-质谱串联方式。随着仪器的发展，串联的方式越来越多。尤其是20 世纪 80 年代以后出现了很多软电离技术，如 ESI、APCI、FAB、MALDI 等，基本上都只有准分子离子，没有结构信息，更需要串联质谱法得到结构信息。因此，近年来，串联质谱法发展十分迅速(详细介绍见本章的串联质谱法)。

6.3.5 重排离子

当分子裂解为碎片离子时，有些碎片离子的形成不仅是通过简单的键的断裂，而且还同时伴随着分子内原子或基团的重排，这种特殊的碎片离子，称为重排离子(rearrangement ion)。经过重排反应产生的离子，其结构并非原分子中所有。在重排反应中，化学键的断裂和生成同时发生，并丢失中性分子或碎片。

重排又分为任意重排和特定重排，任意重排是指无规律的重排；而特定重排指有规律的重排，例麦氏重排是其中重要的一种。只有对特定重排有了一定的了解，才可能利用质谱中出现的特征重排来自来推导未知化合物的结构。

6.3.6 多电荷离子

一个分子丢失一个以上电子或获得一个以上氢质子所形成的离子称多电荷离子(multiply charged ion)。在 EI 离子源正常电离条件下，有机化合物只产生单电荷或双电荷离子。在质谱图中，双电荷离子出现在单电荷离子的 1/2 质量处(见图 6.36)。双电荷离子仅存在于稳定的结构中，如蒽醌，m/z 180 为由 $M^{+\cdot}$ 丢失 CO 的离子峰；m/z 90 为该离子的双电荷离子峰。而在电喷雾离子源中，生物大分子往往是以多电荷离子出现。

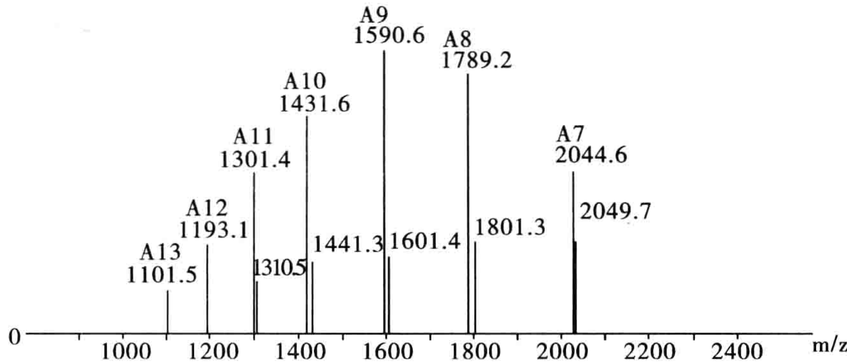


图 6.36 多电荷离子峰图谱示意图

6.4 质谱中的裂解反应

分子失去一个电子生成带正电荷的分子离子，正电荷标记在分子的什么位置(即分

子的何位、何电子容易丢失)，分子离子的什么部位容易发生裂解生成碎片离子，碎片离子的什么部位容易进一步裂解等等。这些都涉及有机质谱裂解反应的机理问题。尽管可利用亚稳离子法、同位素标记法研究裂解反应，但目前有机质谱裂解机理仍不十分清楚，其原因在于质谱计内的裂解反应瞬间即逝，难以捕捉。裂解反应与有机反应虽有相似之处(如醇脱水生成烯)，但二者毕竟有很大差别。

半个多世纪以来，有机质谱学家对各类有机物在电子电离质谱(EI)中的离子裂解规律进行了系统详尽的研究，积累了丰富的知识。因此，当分析某类化合物时，查阅前人对该类化合物总结的离子裂解规律是十分有益的。然而，有机化合物种类繁多，繁杂的裂解规律不容易记忆，给使用质谱的人员，尤其是那些非质谱专业人员带来不便。

纵观科学发展的历史，人类总是不断地探索事物发展过程中更加本质的规律，它可以概括和解释更广泛事物的发展和变化。正是这种动力促使人们在质谱学研究中，力图总结出离子碎裂过程中更为基本的反应推动力，从而把繁杂的各类有机物的离子裂解规律归纳为较少的若干条基本裂解反应规律，根据这些规律及化合物的结构式，可以预测该化合物在质谱中大致应该产生哪些重要的碎片离子。以 Cornell 大学的 McLafferty 教授为代表的有机质谱学家，从电子在有机物离子中的转移规律出发，把离子的裂解历程归纳为若干基本裂解反应类型，成功地解释了各类有机物质谱的形成，并在一定范围内也适用于解释用其他离子化方法产生离子的碎裂历程以及碰撞诱导裂解历程。但是，他们对离子裂解历程的解释虽然比较形象，容易掌握，却有些简单化，因而会遇到一些不好解释的例外情况。而以 Cambridge 大学的 William 教授为代表的有机质谱学家从能量学的观点出发，解释离子的碎裂反应，是比较严谨的方法，但因为缺少热力学数据，在实际使用中受到很大限制。

自从有了计算机联机检索之后，特别是数据库越来越完善的今天，尽管靠人工解释 EI 质谱已经越来越少，但是，作为对化合物分子断裂规律的了解，作为计算机检索结果的检验和补充手段，质谱图的人工解释还有它的作用，特别是对于谱库中不存在的化合物质谱的解释。另外，在对于新型串联质谱分析中，对离子碎裂规律的解释，目前还没有现成的数据库，主要靠人工解释。因此，学习一些质谱解释方面的知识，在目前仍然是十分必要的。

裂解反应的机理目前基于两种理论：一是自由基、电荷定域理论；二是裂解产物稳定性原则。McLafferty 提出的“电荷-自由基定位理论”被广泛用于裂解反应机理的探讨。他认为分子离子中电荷或自由基定位在分子的某个特定位置上(应首先确定这个特定位置)，然后以一个电子(用单鱼钩)或电子对(用箭头表示)转移来“引发”裂解。单电子转移发生的裂解反应称均裂，双电子转移发生的裂解反应称异裂。

6.4.1 影响离子裂解的因素

键的相对强度：键能小的共价键先断裂；

开裂碎片的稳定性：所形成的碎片离子越稳定，则这种裂解反应越容易发生，因此在烷烃裂解时，优先生成离子的顺序是：$R_3C^+ > R_2C^+ > RH_2C^+ > H_3C^+$。

另外，空间因素对形成碎片离子也有一定的的影响。

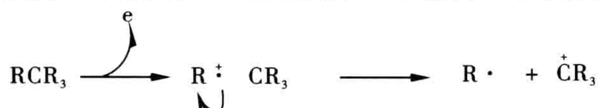
6.4.2 常见的几类裂解反应

由于目前关于裂解反应的分类方法有很多种，此节采用 F. W. Mclafferty 的分类方法。按照自由基、电荷定域理论把繁杂的离子碎裂历程归纳为以下为数不多的离子裂解规律，以便于记忆。σ 断裂：简单的键断裂；α-断裂：游离基中心诱导的键断裂；i-断裂：电荷中心诱导的反应；麦氏重排；rd 置换反应；开环反应（RDA）；re 消除反应。

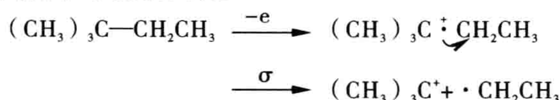
6.4.2.1 σ 断裂——简单的键断裂

如果化合物分子中具有 σ 键，如烃类化合物，则会发生 σ 键断裂。σ 键断裂需要的能量大，当化合物中没有 π 电子和 n 电子时，σ 键的断裂才可能成为主要的断裂方式，因此 σ 断裂多发生于烷烃。断裂后形成的产物越稳定，这样的断裂就越容易进行，阳碳离子的稳定性顺序为叔>仲>伯，因此，碳氢化合物最容易在分支处发生键的断裂。并且，失去的烷基愈大，裂解反应愈有利，因而对应的产物离子丰度愈高，该原则称为最大烷基丢失原则，此原则同样适用于其他的裂解方式。

化合物中某个单键失去电子，则在此处易进一步发生断裂反应，例如烷烃。



能够稳定正电荷的离子丰度较高，如



甲基为供电基，叔丁基与三个甲基相连，对稳定正电荷最有利，根据开裂碎片的稳定性原则，在上述反应中 $(CH_3)_3C^+$ 离子的丰度为 100%，即基峰。2，2-二甲基丁烷的质谱图如图 6.37 所示。

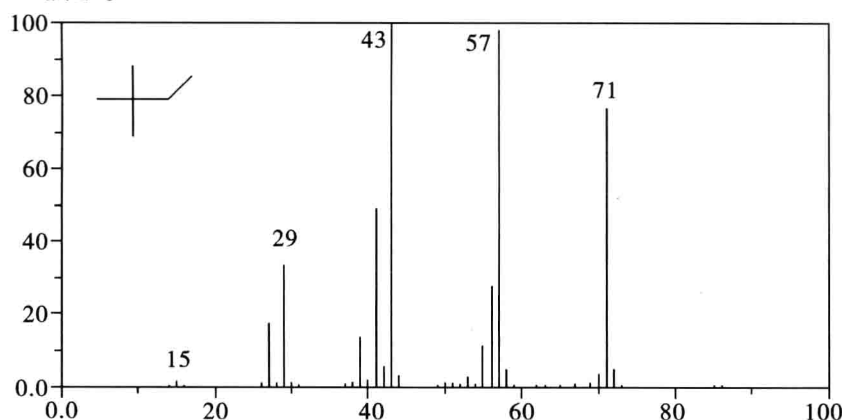


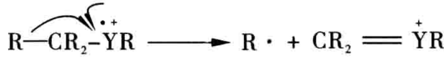
图 6.37 2，2-二甲基丁烷的质谱图

6.4.2.2 α-断裂——游离基中心诱导的断裂反应

分子失去电子，形成游离基离子，它的电子有强烈的成对倾向，电子转移与邻近原子

形成一个新键，同时邻近原子的 α 键断裂。因此，这种断裂通常称为 α-断裂反应。α-断裂主要有下面几种情况，以下分别举例说明各种化合物 α-断裂过程。

(1)游离基中心定域于饱和杂原子：



杂原子(Y)的孤对电子电离能较低，很容易去失，形成游离基离子，进而发生 α-断裂。



例如在乙醇质谱图(图 6.38)中，因为 α-断裂比较容易发生，所以 m/z 31 的峰最强。在乙胺质谱图(图 6.39)中，因为 α-断裂比较容易发生，所以 m/z 30 的峰最强。

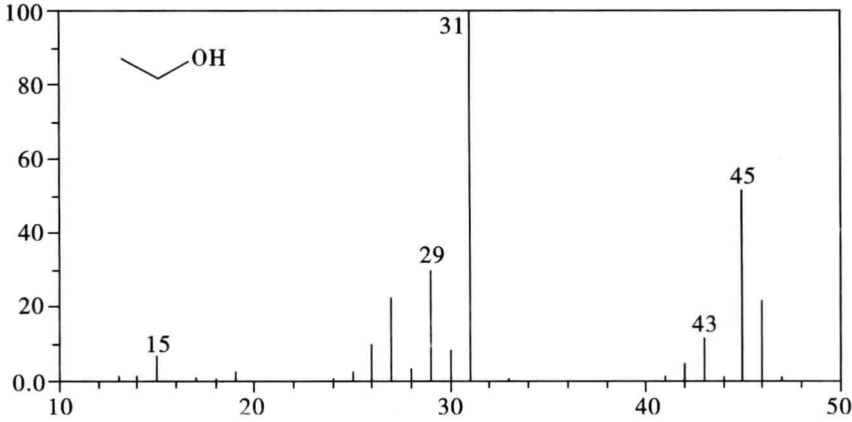


图 6.38　乙醇的质谱图

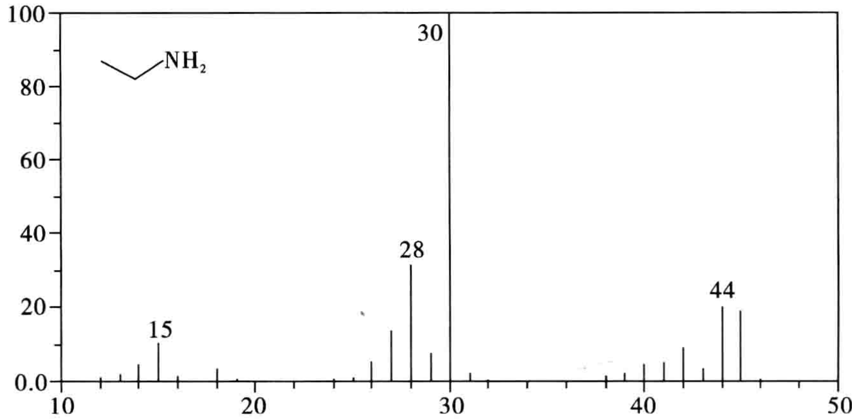


图 6.39　乙胺的质谱图

(2)游离基中心定域于不饱和杂原子,例如丙酮分子(图6.40):

$$R-\overset{\overset{\cdot\cdot+}{O}}{\overset{\|}{C}}-R' \longrightarrow R\cdot + \overset{\overset{+}{O}}{\overset{\|}{C}}-R'$$

图6.40 丙酮的质谱图

(3)烯烃(烯丙基裂解),例如1-丁烯(图6.41)和3-甲基-3-己醇(图6.42)。

$$R-CH_2-\underset{H}{C}=CH_2 \longrightarrow R\cdot + CH_2=CH-\overset{+}{C}H_2 \rightleftharpoons \overset{+}{C}H_2-CH=CH_2$$

图6.41 1-丁烯的质谱图

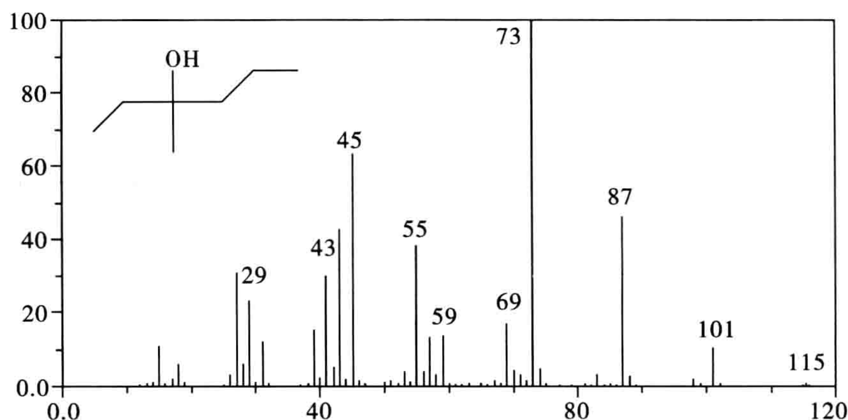
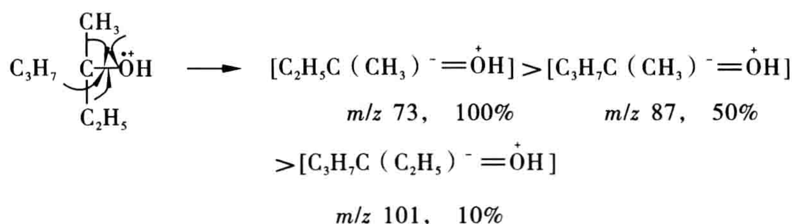
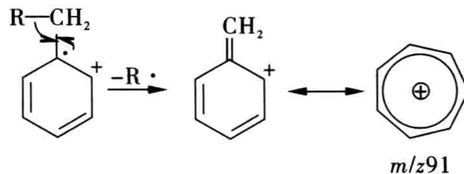


图 6.42　3-甲基-3-己醇的质谱图



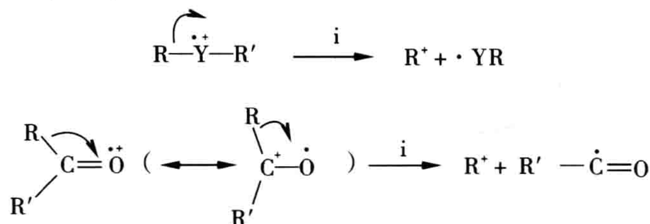
(4)烷基苯(苄基断裂)断裂后生成很强的苄基离子或草鎓离子峰(*m/z* 91),*m/z* 91离子是烷基苯类化合物的特征离子。



6.4.2.3　i-断裂——电荷中心诱导的裂解反应

诱导断裂是由正电荷诱导、吸引一对电子而发生的断裂,其结果是正电荷的转移。诱导断裂常用 i 来表示。双箭头表示双电子转移。

(1)奇电子离子($OE^{+\cdot}$)的 i-断裂　i-断裂通式如下:



例如：3-戊酮的质谱图(图 6.43)

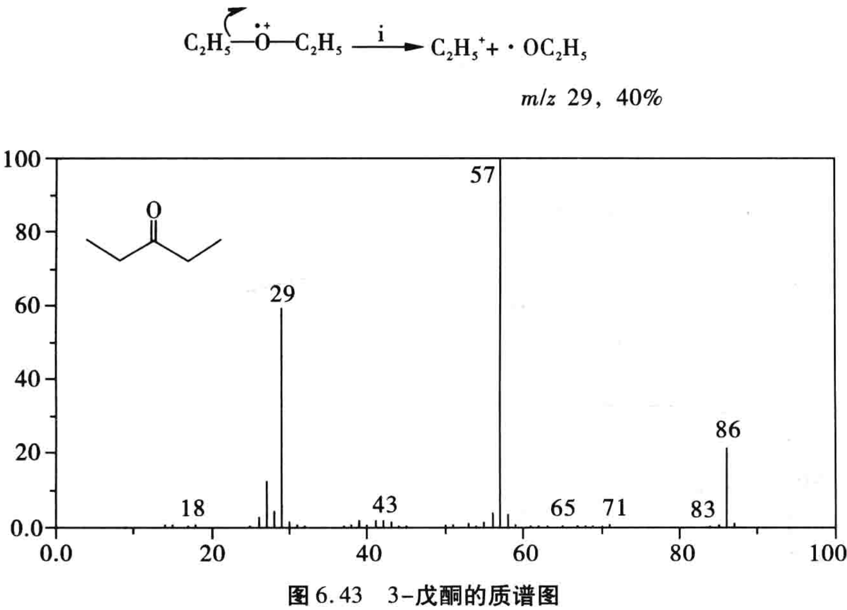
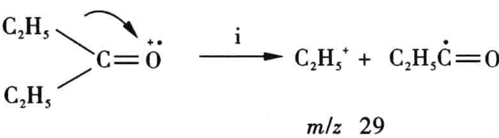


图 6.43　3-戊酮的质谱图



上述反应由正电荷对一对电子的吸引所推动，反应发生的难易与该元素的诱导效应有关，一般为卤素>O、S≫ N、C；许多碘代烷烃，溴代仲和叔烷烃及氯代叔烷烃，较易产生这个反应(图 6.44)。

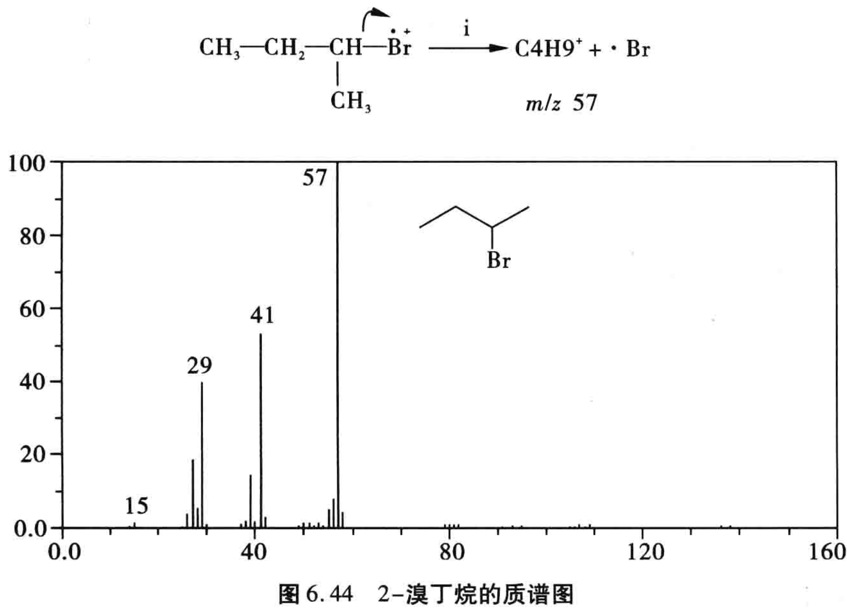


图 6.44　2-溴丁烷的质谱图

一般情况下,电负性强的元素诱导力也强。在有些情况下,诱导断裂和 α-断裂同时存在,由于i-断裂需要电荷转移,因此,i-断裂不如 α 断裂容易进行。表现在质谱中,相应 α-断裂的离子峰强,i-断裂产生的离子峰较弱。在影响 α 或 i 反应的能力方面,氧属于中等水平,例如乙醚的断裂 i-断裂和 α-断裂同时存在,α-断裂的几率大于 i 断裂(图 6.45)。

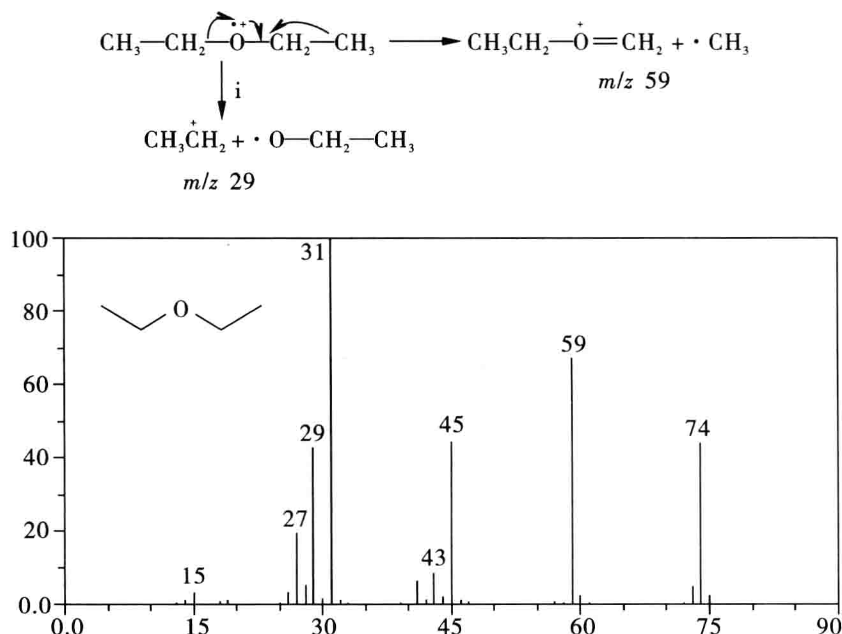
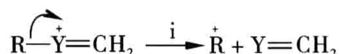
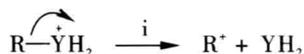


图 6.45　乙醚的质谱图

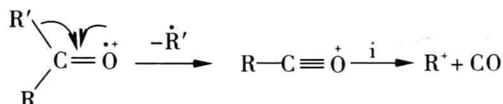
α 反应与 i 反应机理不同,形成的离子也不同,两者互为互补离子。由于i-断裂需要电荷转移,与 α-断裂相比较难进行。上述反应中 m/z 59 的丰度大于 m/z 29 的丰度



(2)偶电子离子(EE^{+})的 i-断裂



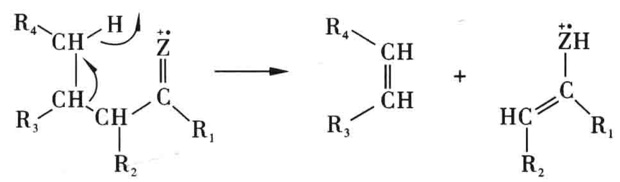
分子离子为奇电子离子($OE^{\cdot}$),经过 α-断裂产生偶电子离子(EE^{+}),再发生 i-断裂,如脂肪酮:



6.4.2.4　游离基中心引发的重排反应

在质谱反应中,分子中原子的排列发生变化的反应被称为重排,由游离基中心引发的氢原子重排是常见的重排反应之一。

（1）麦氏重排——γ-H 重排到不饱和基团上并伴随发生 β 断裂的重排称为麦氏重排。当化合物分子中含有 C ═X（X 为 O、N、S、C）基团，而且与这个基团相连的链上有 γ 氢原子，这种化合物的分子离子碎裂时，此 γ 氢原子可以转移到 X 原子上去，同时 β 键断裂。例如通式：



凡具有 γ 氢原子的醛、酮、酯、羧酸、烯烃、侧链芳烃等化合物，经过六元环空间排列的过渡态，γ 氢重排转移到带正电荷的杂原子上，接着发生烯丙基型 β-裂解。这种重排叫麦式重排。这种断裂方式是 Mclafferty 在 1956 年首先发现的，因此称为 Mclafferty 重排，简称麦氏重排。麦氏重排的特点如下：同时有两个以上的键断裂并丢失一个中性小分子，生成的重排离子的质量数为偶数。注意：在不失去分子所含有氮原子的情况下，偶数离子重排得偶数碎片；偶数离子单纯裂解得奇数碎片，该规律也适用于其他重排。

未成对电子通过空间与邻近的一个原子（γ 位上氢原子）形成新键，这个新键的第二个电子是由该邻近原子的另一个键转来的，其结果导致这个键断裂及氢原子通过六元过渡态转移。在这个过程中最初的断裂没有使离子中任一部分丢失，而只是引起游离基中心位置的改变。新的游离基立即引发一个 α 断裂反应，导致原来游离基的 β 位碳碳键断裂；与此同时失去一个烯烃或其他稳定分子，形成奇电子离子，例如图 6.46。

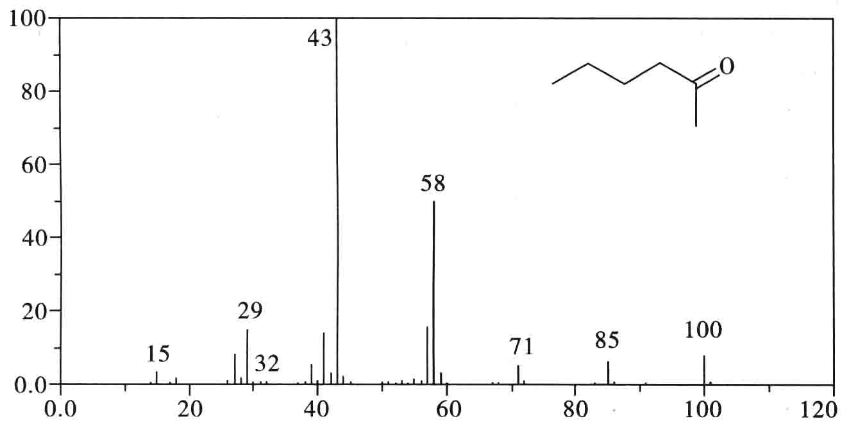
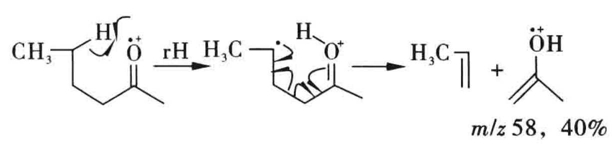


图 6.46　2-己酮的质谱图



（2）氢重排到饱和杂原子上并伴随邻键断裂　饱和杂原子的游离基未成对电子与邻近的处于适当构型的氢原子形成一个新键，与此同时一个与氢原子相邻的键断裂。由于

杂原子是饱和的，因此氢的重排不要求通过六元环。氢重排到杂原子上后，通过 i-断裂或 α-断裂而产生碎片离子（例如图 6.47）。

图 6.47　N-丁基乙酰胺的质谱图

$$H_2C{-}C(=O){-}\overset{\cdot +}{N}HC_4H_9 \xrightarrow{rH} \dot{H_2C}{-}C(=O){-}\overset{+}{N}H(H)C_4H_9 \longrightarrow H_2\overset{\cdot +}{N}C_4H_9 \; (m/z\ 73) + H_2C{=}C{=}O$$

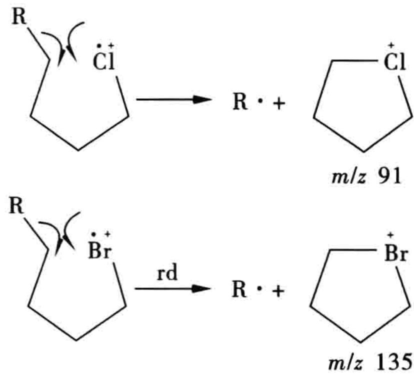
通过 α-断裂产生 m/z 73 离子。由于产生的含杂原子的离子是饱和的，对电荷的争夺力很弱，使得电荷转移的 i 反应发生更为普遍，尤其是对电负性强的基团（见图6.48）。

图 6.48　1-氯戊烷的质谱图

$$C_2H_5{-}CH_2CH_2CH_2\overset{\cdot +}{Cl} \xrightarrow{rH} C_2H_5{-}\dot{C}HCH_2CH_2\overset{+}{Cl}H \longrightarrow C_2H_5{-}\text{环丙烷}^{\cdot +} \; (m/z\ 70) + HCl$$

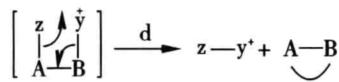
上述裂解反应中形成了[M-HCl]离子,其他电离能较高的饱和小分子,如 H_2O、C_2H_4、CH_3OH、H_2S 和 HBr 等,常以这种方式丢失。

(3)置换反应(rd)　这是一种非氢重排的反应,分子内部两个原子或基团(常常是带游离基中心的)互相作用,形成一个新键,与此同时其中一个基团(或两者)的另一键断裂,新键生成时有能量释放,可部分弥补键断裂时需要的能量。因此从能量学的角度 rd 反应所需要的能量较低,有利于竞争;但要发生 rd 反应,则要求离子中各原子必须在空间上处于合适的位置,这种空间要求,抵消了低能量需求反应所带来的优势。键角及取代基所造成的位阻等空间因素,对 rd 反应有很大的影响。一般含氯或溴的正构烷烃常有很强的 rd 反应趋势。例如:



6.4.2.5　电荷中心诱导的重排反应

通式:



z 为氢时,常常看到这种类型的裂解。偶电子离子常可发生电荷中心诱导的重排反应;奇电子离子,当电荷中心和游离基中心不是定域在同一位置时,也可发生电荷中心诱导的重排反应。脂肪胺发生这类反应的趋势很强,如二乙胺(图 6.49)。

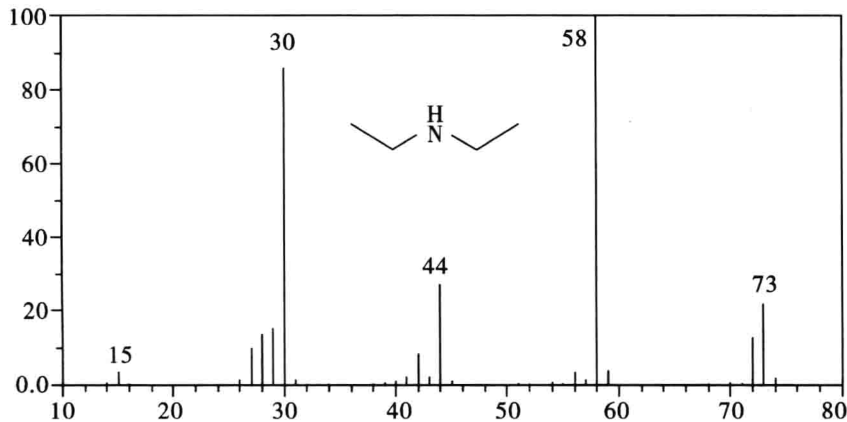
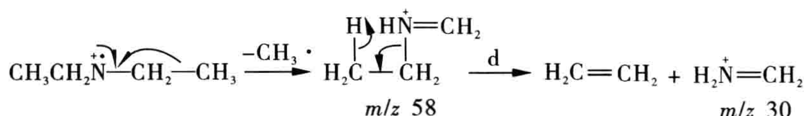
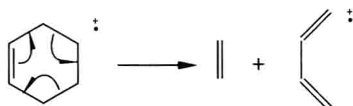


图 6.49　二乙胺的质谱图



6.4.2.6 开环断裂反应

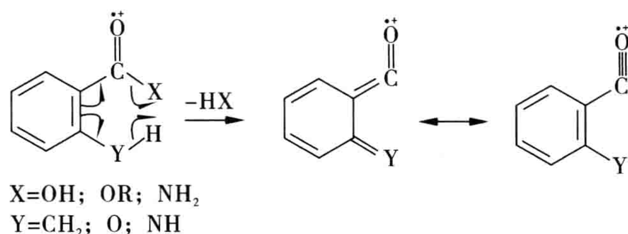
环状化合物的分子离子至少发生两个键的断裂才能产生碎片离子。其中包括饱和环和不饱和环状化合物的裂解反应。比较重要的是环烯的断裂——逆狄尔斯-阿德尔反应。在质谱的分子离子断裂反应中,环己烯可以生成丁二烯和乙烯,正好与有机合成中的狄尔斯-阿德尔反应(由丁二烯和乙烯制备环己烯)反应相反,所以称为逆狄尔斯-阿德尔(Retro-Diels-Alder)反应,简称 RDA。通式如下:



现在,RDA 反应已广泛用来解释含有环己烯结构的各类化合物。例如,萜烯化合物的裂解。这类裂解反应的特点是,环己烯双键打开,同时引发两个 α 键断开,形成两个新的双键,电荷处在带双键的碎片上。

6.4.2.7 re 消除反应

最常见的 re 消除反应是经过六元环失去小的中性分子,常见于邻位取代的芳香族化合物。



以上介绍了各类裂解反应及其机理。质谱反应中,各类反应可以同时发生,但由于化合物的性质不同,往往以 1 ~2 种反应为主,由此产生各类化合物的特征离子。各类化合物的质谱将在下节论述。

6.5 常见各类化合物的质谱特征

6.5.1 烃类化合物

6.5.1.1 饱和脂肪烃化合物

饱和脂肪烃化合物分子中只有 σ 键,因此只会发生 σ 键断裂,得到的谱图有以下特点。

(1)分子离子峰一般较弱,直链烃的分子离子峰常可观察到,不过其丰度随 C 链增长

而减弱；

（2）直链烃的质谱图中，谱峰成群，峰簇中的最高峰的元素组成为一组相差 14 amu 的 C_nH_{2n+1} 的碎片离子；一般在 $C_4 \sim C_{13}$ 的直链烷烃的质谱图中，*m/z* 43 为基峰，碳数大于十三的直链烷烃的质谱图基峰为 *m/z* 57。例如图 6.50 为正十二烷烃的质谱图。*m/z* 43（基峰）、57、71、85、99 …离子的丰度依次减弱（平滑下降，类似于正态分布）。

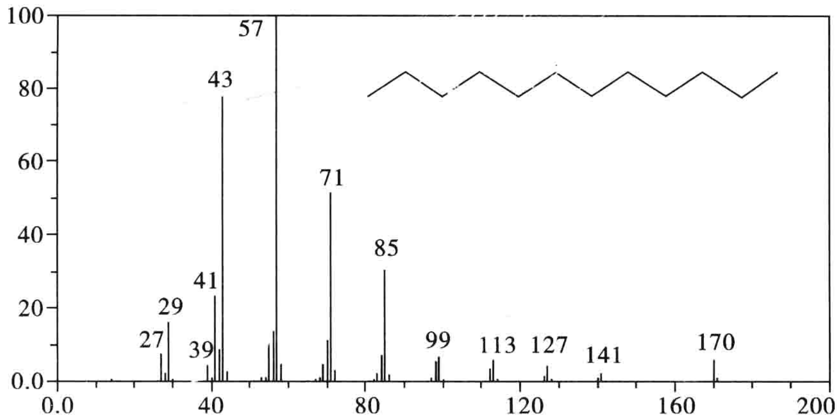


图 6.50　正十二烷烃的质谱图

（3）若是直链烷烃，各峰簇的顶端形成一条平滑的曲线，最高点在 C_3 或 C_4 上；若是分支烷烃，各峰簇的顶端不再形成一条平滑的曲线，因为在分支处易断裂，形成稳定的仲或叔碳离子，所以相应的离子强度增加。例如图 6.51 为 4-甲基十一烷烃的质谱图。*m/z* 43、57、71、85、99 …离子的丰度不再是依次减弱，而是在不同的位置有突出的离子峰，见图中所示。*m/z* 71 离子的丰度高于 *m/z* 57 和 *m/z* 85 离子的丰度，而 *m/z* 127 离子的丰度高于 *m/z* 113 和 *m/z* 141 离子的丰度，根据这些信息还可以推算支链的位置。另外M-15峰的出现一般说明分子中含有甲基支链。

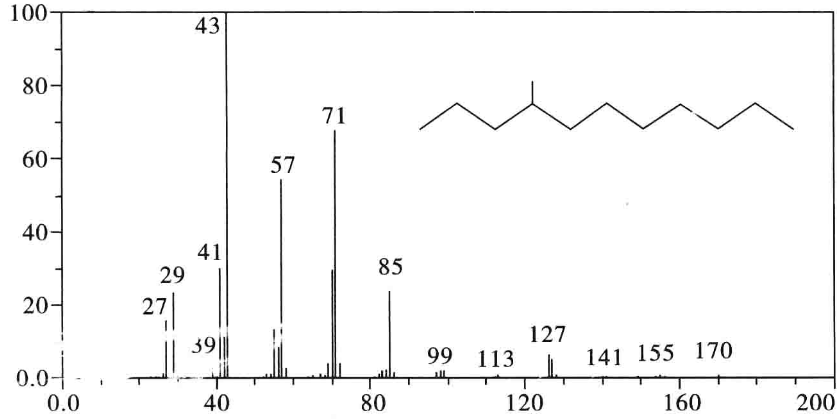


图 6.51　4-甲基十一烷烃的质谱图

6.5.1.2 不饱和脂肪链烃化合物

(1)链状烯烃分子离子峰稍明显,其丰度随相对分子质量的增大而减弱。

(2)双键有流动性,链状烯烃形成和烷烃类似的峰组,即形成一系列 *m/z* 相差 14 的峰簇组成,峰簇中的最高峰的元素组成为通式 C_nH_{2n-1}(*m/z* 为 41+14*n*)。该系列离子与饱和脂肪烃化合物相应的特征离子系列相差 2 u。在烯烃分子的质谱图中,同时也会出现 C_nH_{2n+1}(*m/z* 为 43+14*n*)和 C_nH_{2n}(*m/z* 为 42+14*n*)系列离子。例如图 6.52 为1-十二烯烃的质谱图。*m/z* 41(基峰)、55、69、83、97 …离子的丰度依次减弱。

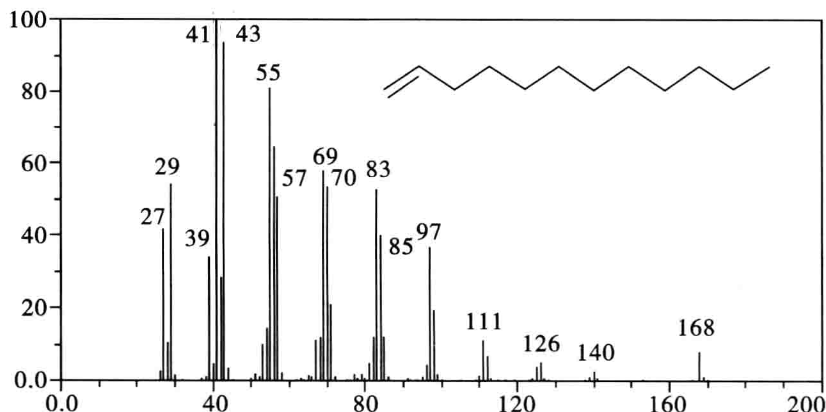
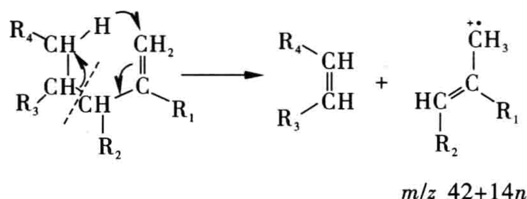


图 6.52　1-十二烯烃的质谱图

(3)有 γ-H 的不饱和脂肪烃类化合物可以发生麦式重排,形成 C_nH_{2n}(*m/z* 为 42+14*n*)类型的碎片离子。



(4)链状烯烃中最强峰往往是丙烯基断裂形成的峰。

6.5.1.3 环烷烃

环烷烃的分子离子峰丰度比相应的链状烷烃大,谱图较难解释。环的开裂往往发生在支链处。例如甲基环己烷的质谱图(图 6.53)中的基峰 *m/z* 83 可能为分子离子失去甲基自由基所形成的碎片离子。

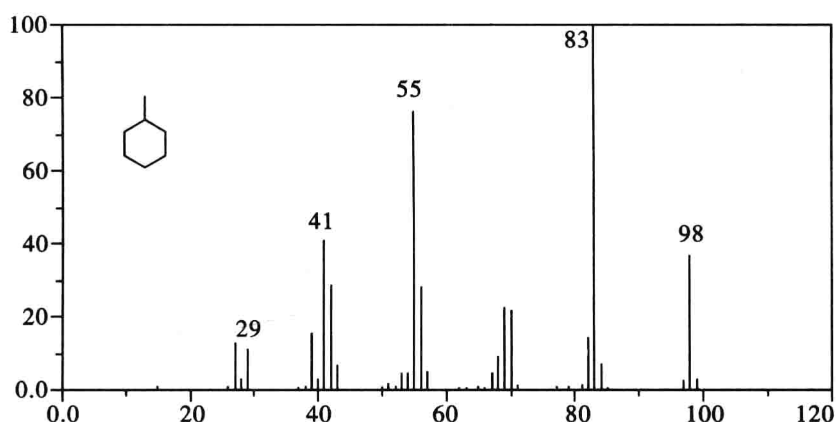
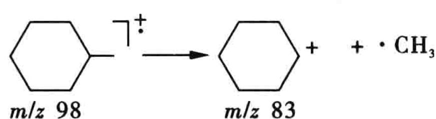
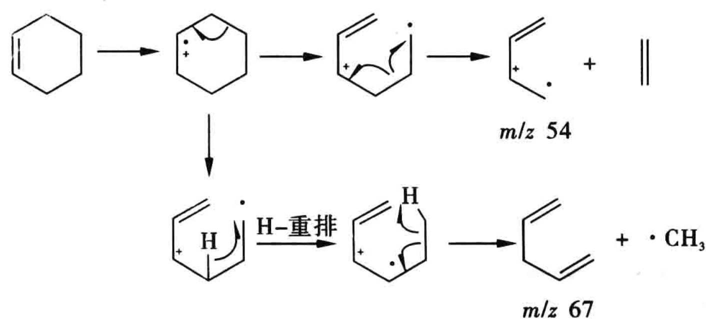


图 6.53　甲基环己烷的质谱图



6.5.1.4　**环烯烃**

环己烯(见图 6.54)类化合物可以发生逆 diels-alder 裂解以及氢重排两种反应类型。



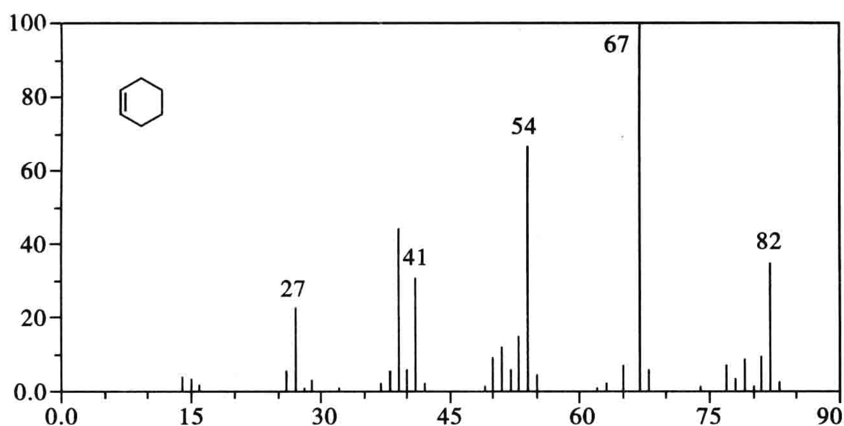
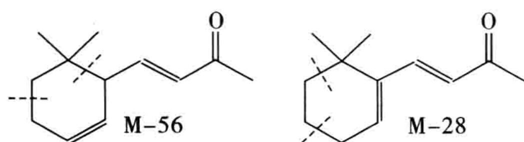


图 6.54　环己烯的质谱图

例如利用质谱裂解特征区分 α,β-紫罗兰酮。

根据 **α,β** 紫罗兰酮发生逆 diels-alder 裂解形成碎片离子质荷比的不同可以区分,如下所示。**α** 紫罗兰酮发生逆 diels-alder 裂解形成 M-56 的碎片离子;而 **β** 紫罗兰酮形成 M-28 的碎片离子。



6.5.1.5 芳烃

(1)分子离子峰明显,M+1、M+2 峰可精确量出,便于计算分子式。

(2)带烃基侧链时,易发生苄基型裂解(α 裂解)生成草鎓离子峰 *m/z* 91,由于该离子很稳定,因此该峰常常是烃基苯的基峰。若基峰为 *m/z* 91+14*n*,则表明苯环 α-碳上另有烷基取代。

(3)侧链有 γ-H 的芳烃经麦式重排产生 C_7H_8离子(*m/z* 92)。例如正丁苯的质谱图如图 6.55 所示。其中基峰 *m/z* 91 为草鎓离子峰,*m/z* 92 为麦氏重排的产物。

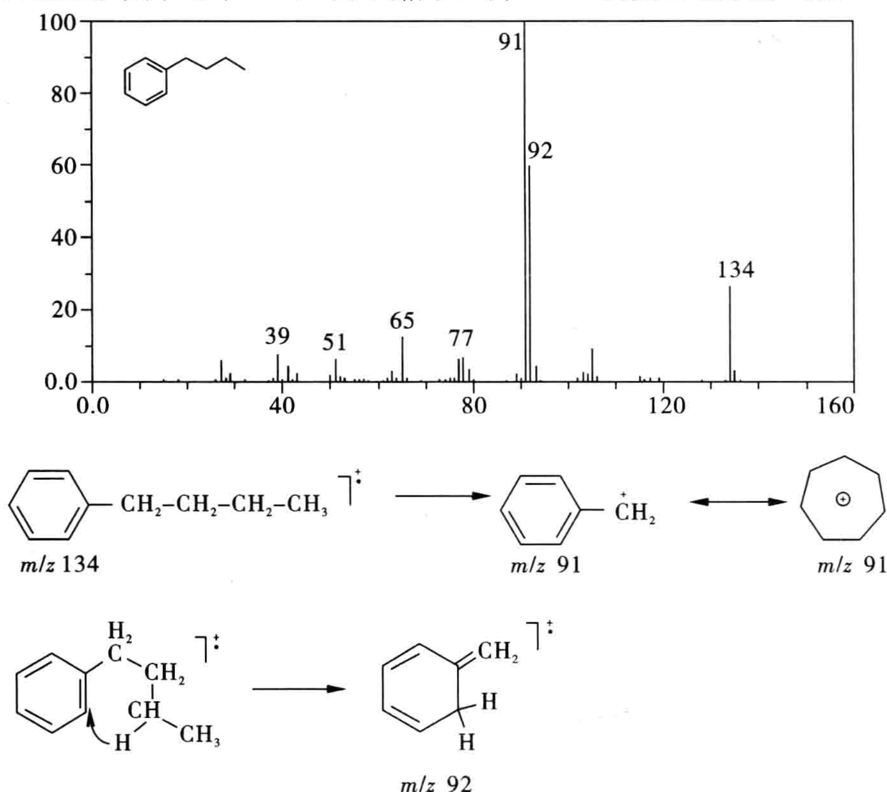
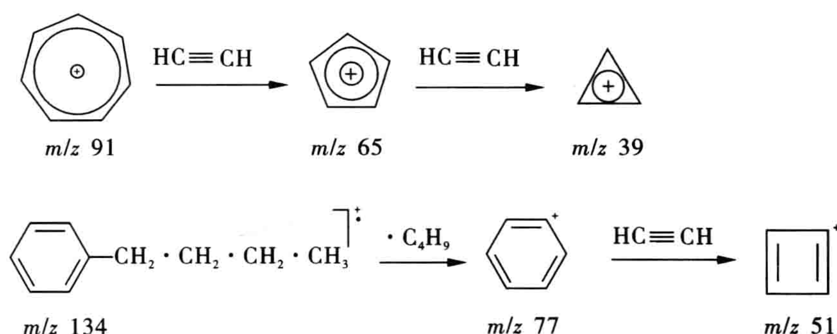


图 6.55 正丁苯的质谱图及裂解过程

(4)取代苯可以发生侧链 α 裂解(α 键断裂)产生 *m/z* 77 的苯离子。

(5)苯和䓬𬭩离子都可逐级失去乙炔分子(26 amu),形成 39、51、65、…系列离子,所以 39、51、65、77、91、105…就组成了表征芳环的特征系列离子。



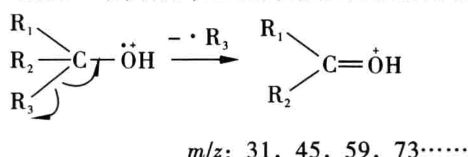
6.5.2 羟基化合物

6.5.2.1 醇类化合物

(1)分子离子峰的强度较低,甚至无分子离子峰(叔醇往往观察不到)。

(2)所有伯醇(除 CH_3OH)及高相对分子质量仲醇和叔醇易脱水形成 M−18 峰。此峰常是谱图上最大质量数的峰。

(3)羟基的 α−断裂,形成极强的 $C_nH_{2n+1}O^+$(m/z 31+14n)系列氧𬭩离子峰(伯醇 CH_2OH^+,m/z 31)杂原子 α−C 的另一侧断开,正电荷常在含杂原子的一侧,通式为:



m/z: 31, 45, 59, 73……

例如正十二醇的质谱图见图 6.56 所示。图中有明显的 m/e31 峰。

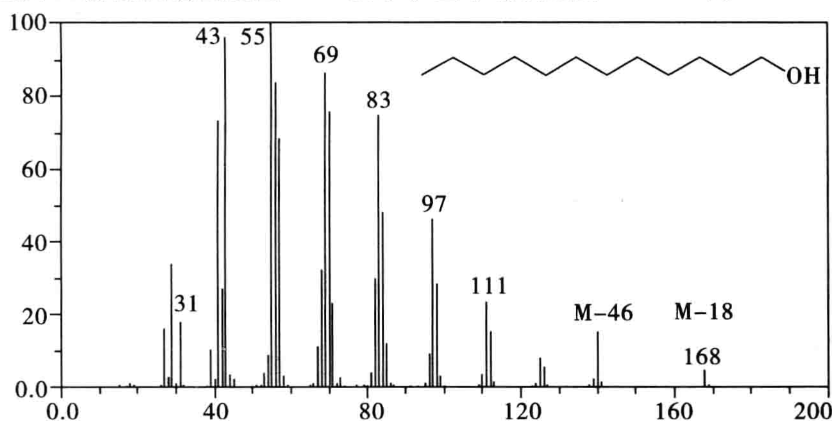
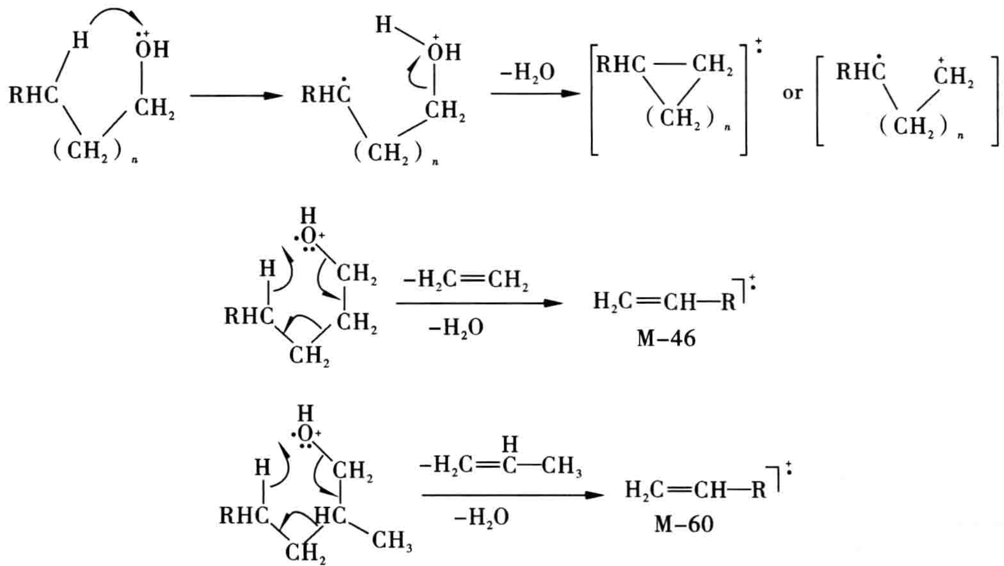


图 6.56 伯、仲、叔醇的质谱图

(4)开链伯醇可能发生麦式重排(常是 1,4 失水),同时脱水和脱烯形成 M−18 峰和

M-46峰。当羟基 α 或 β 位有甲基取代时，失去一分子水和丙烯分子，形成 M-60 峰。伯醇一般以 M-46 峰为基峰；仲、叔醇以其氧翁离子为基峰。



例如2-甲基-2 丁醇的质谱图如图 6.57 所示，其基峰 m/z 59 为满足最大烷基丢失原则的氧鎓离子峰。

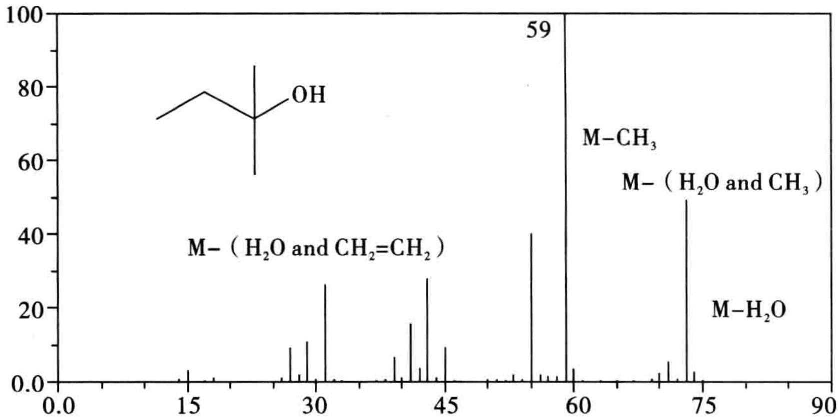
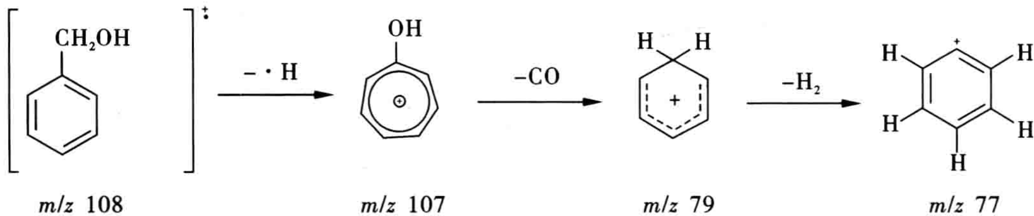


图 6.57　2-甲基-2 丁醇的质谱图

(5)苄醇(图 6.58)较特殊，有较强的分子离子峰



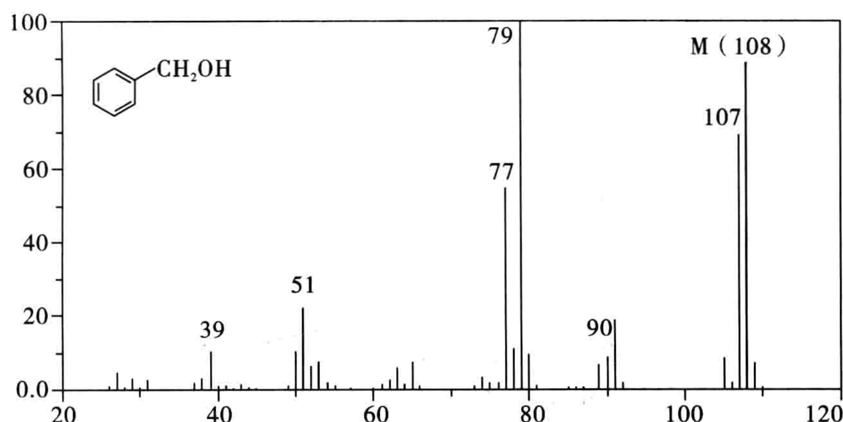
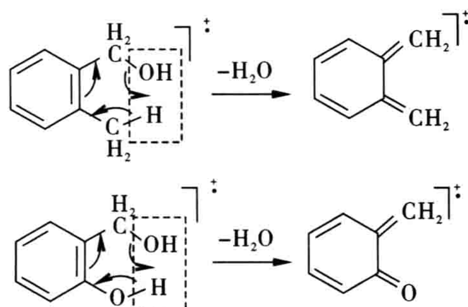


图 6.58　苄醇的质谱图

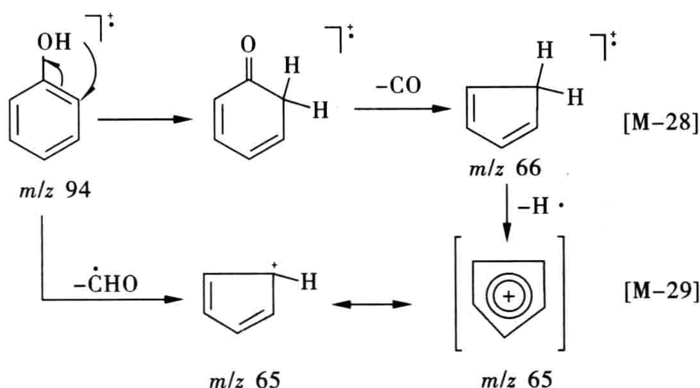
另外若苄醇邻位有取代基，则易脱去中性小分子发生邻位消除裂解反应：



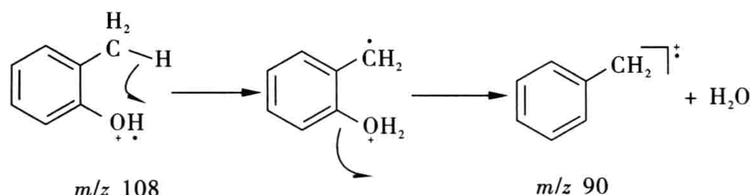
6.5.2.2　**酚类化合物**

(1)分子离子峰很强，往往是图中的基峰。

(2)酚羟基的氢容易失去，可以重排到芳环上，随后发生 α-断裂，引起开环。因此酚最特征峰是失去 CO 和 CHO 的 M-28 和 M-29 的离子峰。



(3)若酚羟基的邻位有取代基，而且该取代基有强的接受氢重排或给出氢的能力，则可发生氢重排反应。例如邻甲酚类可以失水形成 M-18 的离子峰。



6.5.3 醚类化合物

6.5.3.1 脂肪醚化合物

(1)分子离子峰强度较醇大,但仍较弱,而 M+1 峰较强。如增大样品量或增大离子化室压力,可使分子离子峰及 M+1 峰增强。

(2)主要裂解方式为 α-断裂形成烊离子,并可以进一步重排得到类似于醇类的氧鎓离子峰,通式为 $C_nH_{2n+1}O^+$(m/z $31+14n$)系列。以乙基仲丁基醚为例,首先 α-断裂形成烊离子,然后进一步重排得到类似于醇类的氧鎓离子峰 m/z 45,该峰为谱图中的基峰,见图 6.59。

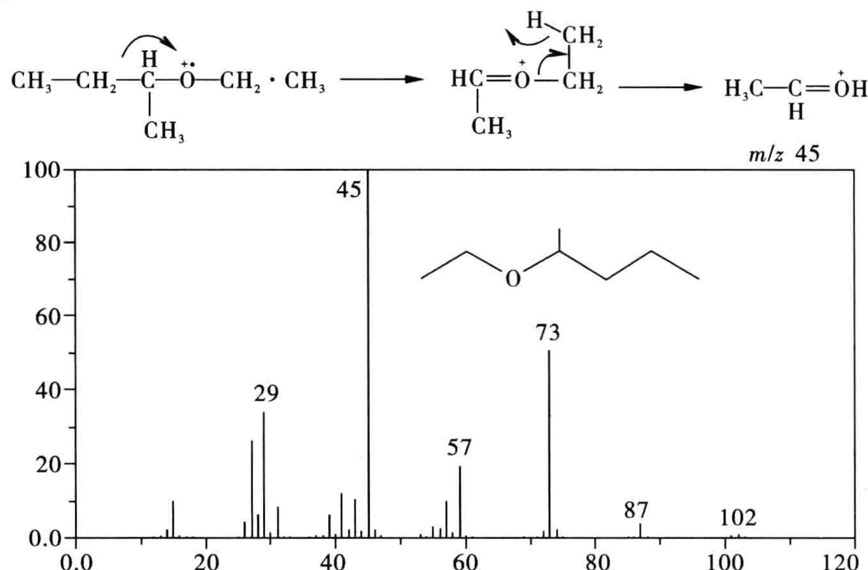
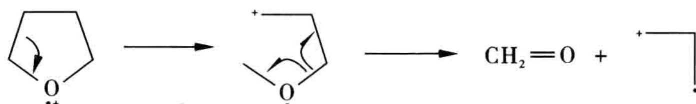


图 6.59 乙基仲丁基醚的质谱图

(3)脂肪醚还常发生由电荷中心诱导的 i-断裂,正电荷留在烷基碎片上,生成 m/z 29、43、57、71 等烷基离子的裂解反应。醇类化合物无此裂解反应,这是由于 RO 较 HO 稳定。例如乙醚的质谱图(图 6.44)中可以看到 m/z 29($C_2H_5^+$)离子峰。

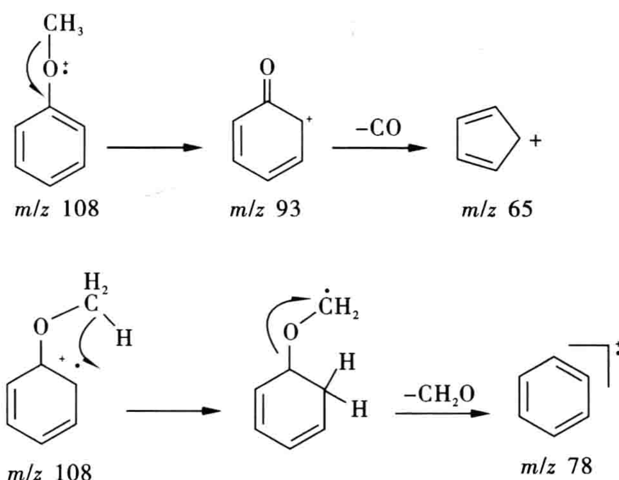
(4)环醚还可以发生失去中性醛的裂解反应,得到 M-30 的碎片离子峰。



2. 芳香醚化合物

(1)芳醚的分子离子峰较强。

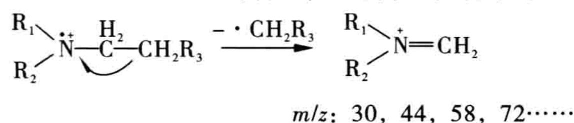
(2)芳醚的碎裂主要发生氧原子 i-断裂,而不发生 α-断裂。例如苯甲醚的裂解反应如下所示:



6.5.4 胺类化合物(类似于醇)

(1)脂肪开链胺分子离子峰较弱或消失。脂环胺和芳胺的分子离子峰较明显。分子离子峰符合"氮规律"。

(2)脂肪开链胺重要的裂解为 α-断裂形成胺鎓离子,形成 $C_nH_{2n+2}N^+$(m/z $30+14n$)系列离子峰(伯胺 CH_2NH_{2+},m/z 30),并以失去最大烷基为主,一般这种裂解离子峰为基峰。同醇类似也是杂原子 α-C 的另一侧断开,正电荷留在含杂原子的一侧,通式为:



m/z: 30, 44, 58, 72……

例如正十二烷胺的质谱图见图 6.60 所示,图中有明显的胺鎓离子 m/e 30 峰。

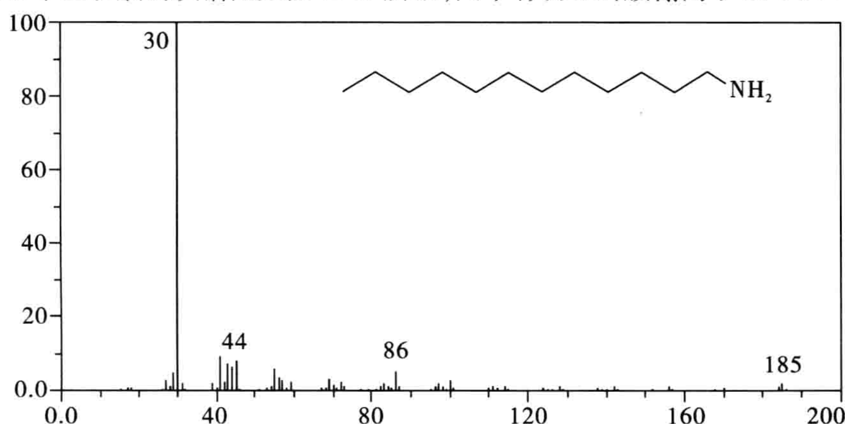
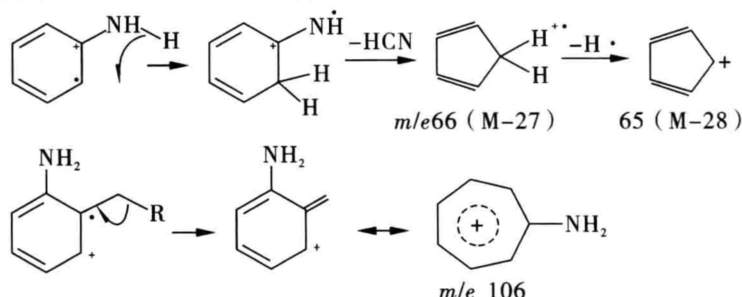


图 6.60 正十二烷胺的质谱图

(3)芳胺与苯酚相似,易失去 HCN,随后再失去 H,生成 *m/e* 65 碎片。而 N-取代芳胺不失去 HCN,而是类似于脂胺裂解。

(4)烷基芳胺的突出峰为氨基草鎓离子 *m/z* 106。



例如 N-甲基-N-异丙基 N-正丁基胺的质谱图(图 6.61)和二(3-甲丁基)胺的色谱图(图 6.62)如下所示。

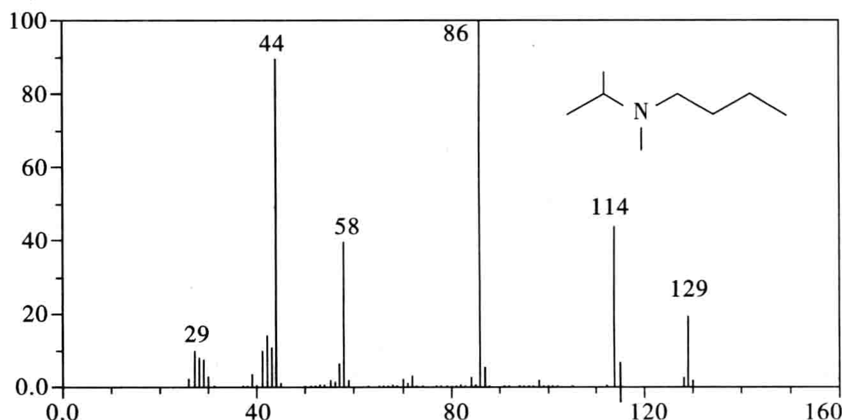
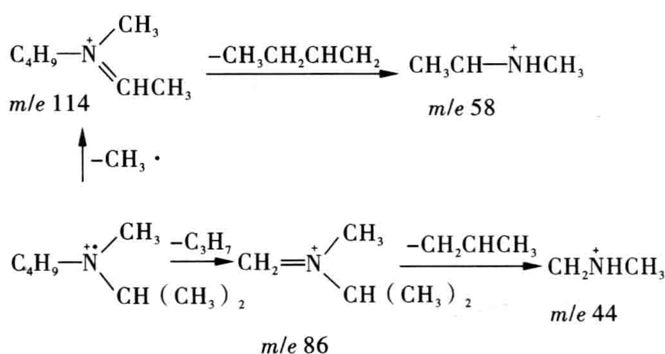


图 6.61　N-甲基-N-异丙基 N-正丁基胺的质谱图



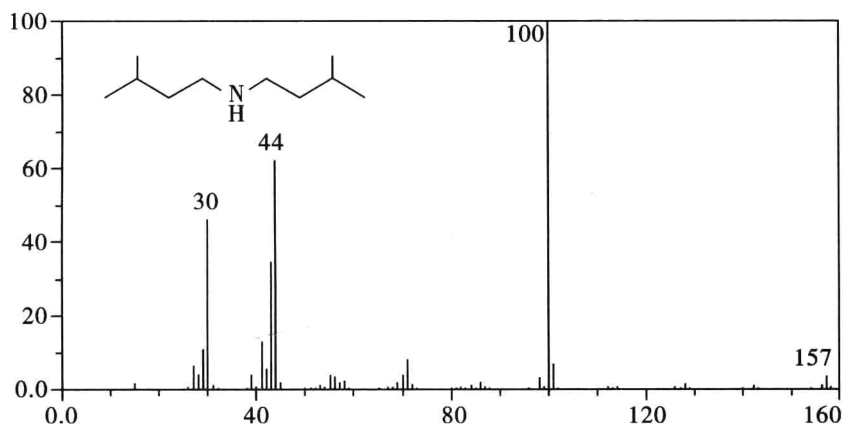
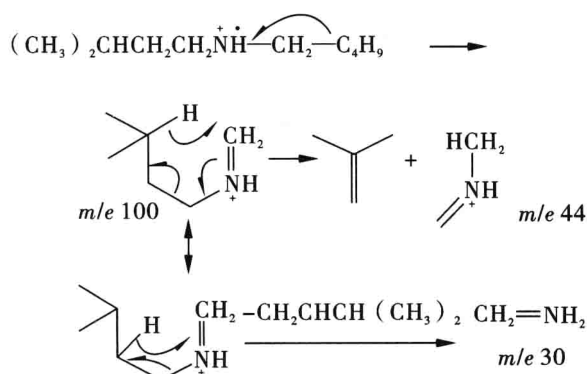


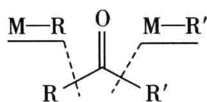
图 6.62　二(3-甲丁基)胺的色谱图



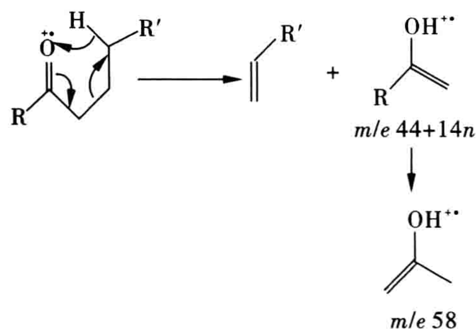
6.5.5　醛、酮类化合物

(1)醛、酮的分子离子峰都比较明显,不过脂肪族不如芳香族强。

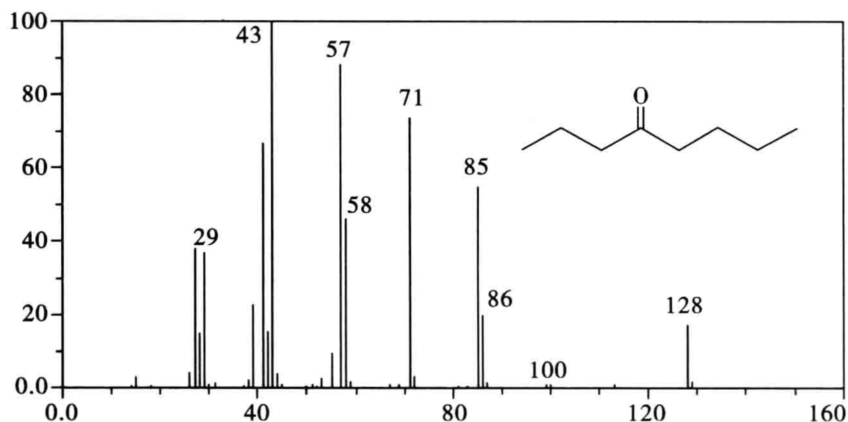
(2)脂肪族醛、酮常发生 α-断裂,形成通式为 $C_nH_{2n+1}CO^+$ 的系列特征离子峰,如m/z 29、43、57 等系列离子。该系列离子质荷比和饱和脂肪族化合物的系列离子相同,一般是由是否有羰基的麦氏重排离子来加以区别。



(3)脂肪族醛、酮中,主峰一般是由麦氏重排产生的离子,γ-H 重排后形成 m/z 44+14n 系列离子。若酮类两侧取代基均有 γ-H,可发生二次重排裂解。



例如4-辛酮的质谱图如图6.63所示,其中 m/z 100、m/z 86 为麦氏重排的产物,而 m/z 58 为二次重排的产物。



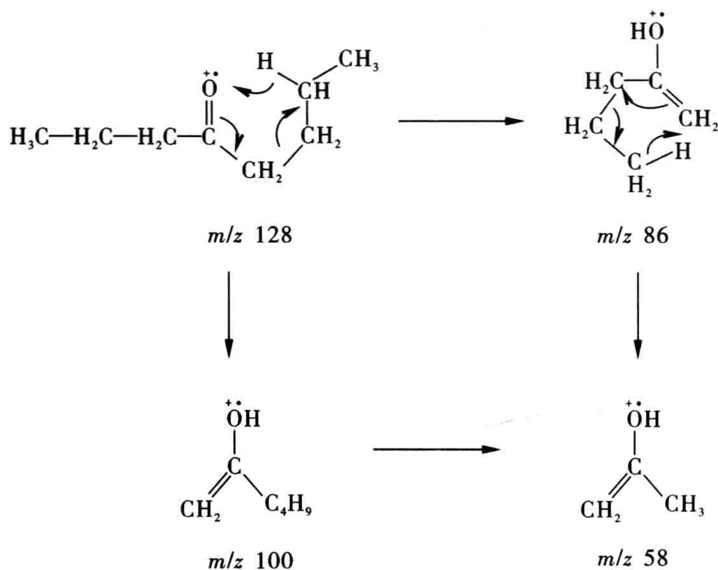
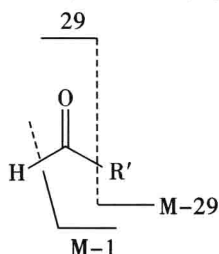


图6.63　4-辛酮的质谱图及裂解过程

(4)醛类化合物会出现特征的 M-1 和 M-29 碎片离子。



(5)芳酮类化合物常以 α-断裂为主,并常出现较强的苯羰基离子(m/z 105)(图6.64)。

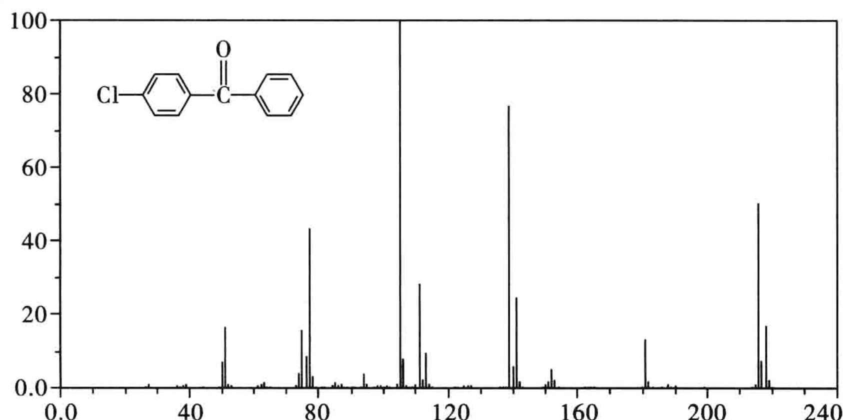


图 6.64　芳酮的质谱图

6.5.6　羧酸类化合物

由于其挥发性一般较小,因此常制成酯类测其 MS。

(1)酯族羧酸的分子离子峰较弱,但还可以观察到。

(2)最特征的峰是麦氏重排所得 m/z 60+14n 系列碎片离子峰,m/z 60 离子峰常是 α-C上没有支链的直链羧酸的基峰(图 6.65)。

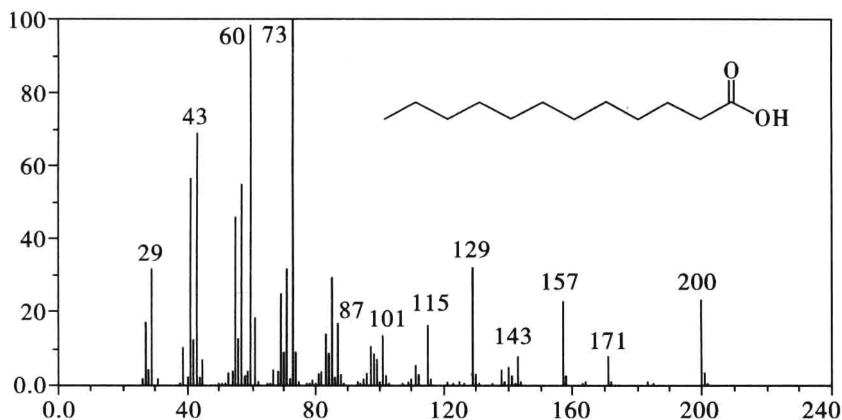


图 6.65　正十二酸的质谱图(EI)

（3）芳香羧酸的分子离子峰很强，并有明显的 M－17（—OH）M－45（—COOH）峰。例：对-甲氧基苯甲酸（图 6.66）。

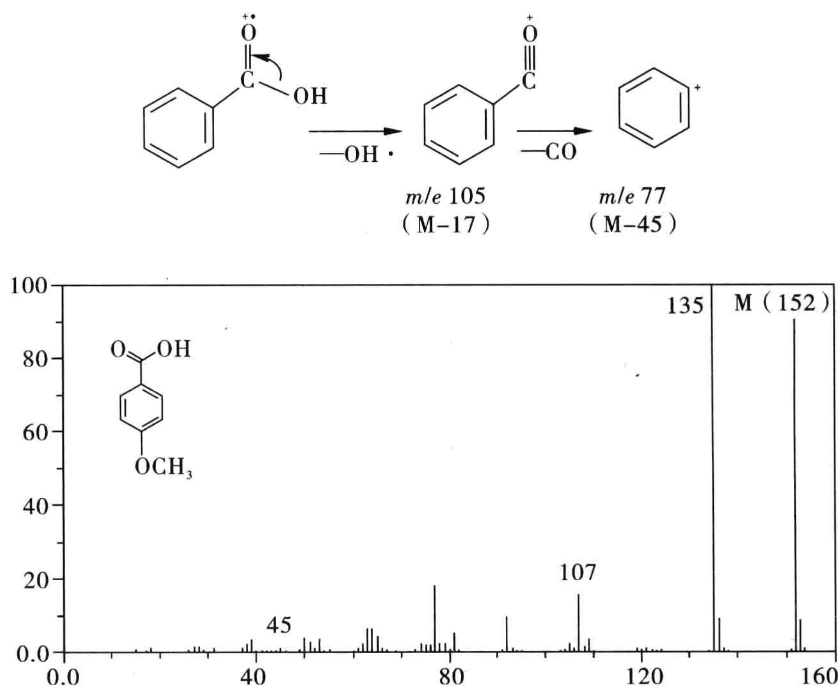
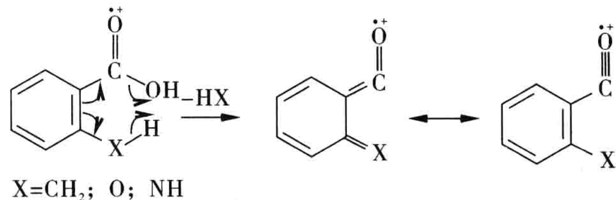


图 6.66　对-甲氧基苯甲酸质谱

（4）邻位取代的芳香羧酸可能失水形成 M－18 峰，或—ROH、—NH_3。

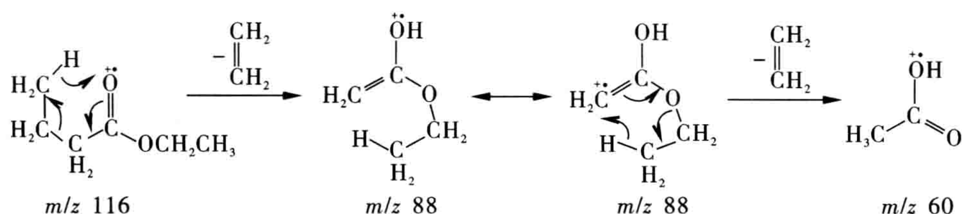


6.5.7　羧酸酯类化合物

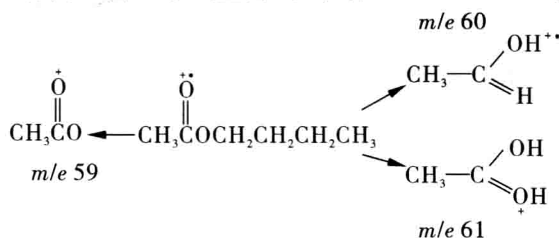
（1）直链一元羧酸的分子离子峰常可观察到，芳香酯的分子离子峰较明显。

（2）酯的强峰（有时为基峰）常来源于 α-断裂和 i-断裂。

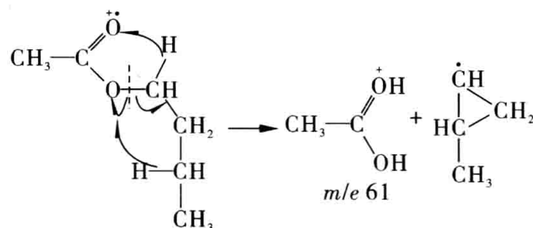
（3）麦氏重排。甲酯可形成 m/z 74，乙酯可形成 m/z 88 的基峰。例如丁酸乙酯麦氏重排可形成 m/z 88 的基峰，由于生成的碎片离子还具有 γH，因此可以发生二次麦氏重排形成 m/z 60 的碎片离子峰。



(4) 在酯中,随着酯醇侧碳链的增加,能发生双重排,发生两个 H 的转移,产生 $m/z\ 61+14n$ 系列离子的特征峰,而单氢重排得到的是 $m/z\ 60+14n$ 系列离子的特征峰。



双氢重排的机理如下:



例如苯甲酸正己酯的质谱图(图 6.67)所示:

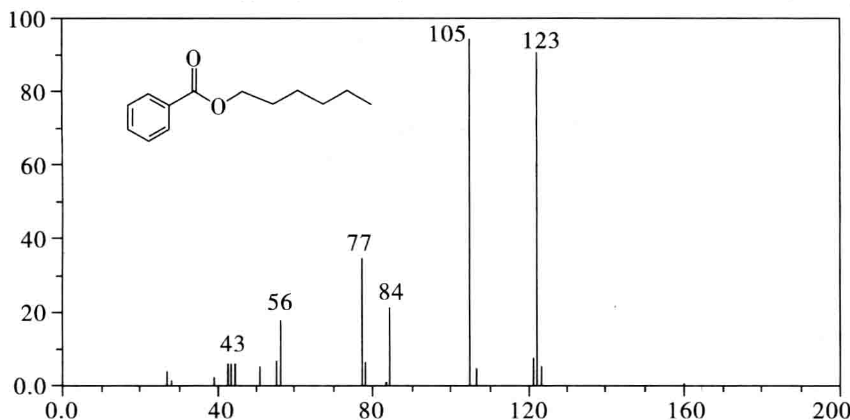
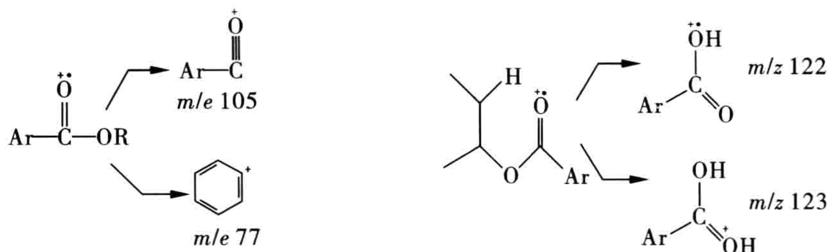


图 6.67 苯甲酸正己酯的质谱图



6.5.8 酰胺化合物

(1)酰胺的分子离子峰一般可观察到。

(2)最特征的离子峰(往往是基峰)是麦氏重排的产物,*m/z* 59+14*n* 系列离子峰。例如十三酰胺的质谱图(图 6.68)如下所示:

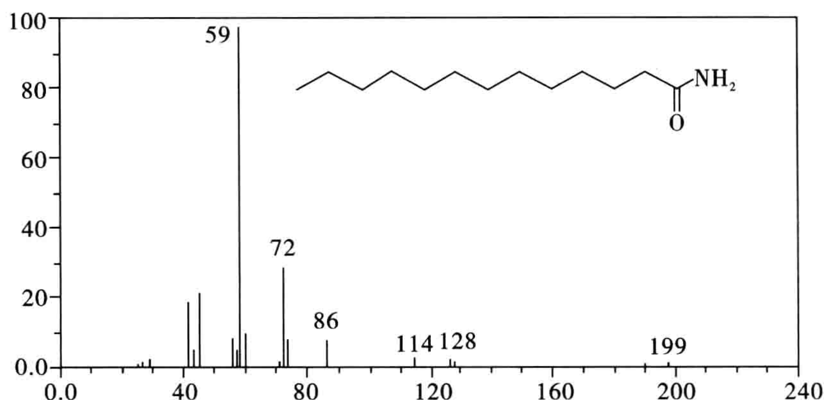


图 6.68 十三酰胺的质谱图

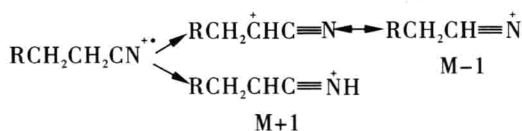
(3)低级伯酰胺最主要离子峰的是 α-裂解。产生 *m/z* 44 峰。

(4)乙酰胺中,当氨基上烷基≥2 时,氨基 α-裂解后,会发生四元环氢重排,生成 *m/e* 30离子峰。

6.5.9 腈类化合物

(1)分子离子峰很弱,常可见峰 M-1 峰。

(2)长链腈类化合物也可发生麦氏重排,形成 *m/z* 41 的强峰 $CH_2{=}C{=}NH^+$。但此峰缺乏特征性。



(3)芳香腈分子离子峰很强,并有 M-HCN 和 M-CN 等峰。

6.5.10 卤素化合物

(1)分子离子峰较强,尤其是芳香族更强。

(2)同位素峰很有特征,往往可以利用同位素离子峰的相对丰度判断化合物分子中含有几个卤原子。

(3)卤素化合物质谱图中有明显的 X、M−X、M−HX、M−H_2X 和 M−R 峰。例如1-溴十二烷烃的质谱图(图 6.69)如下所示:

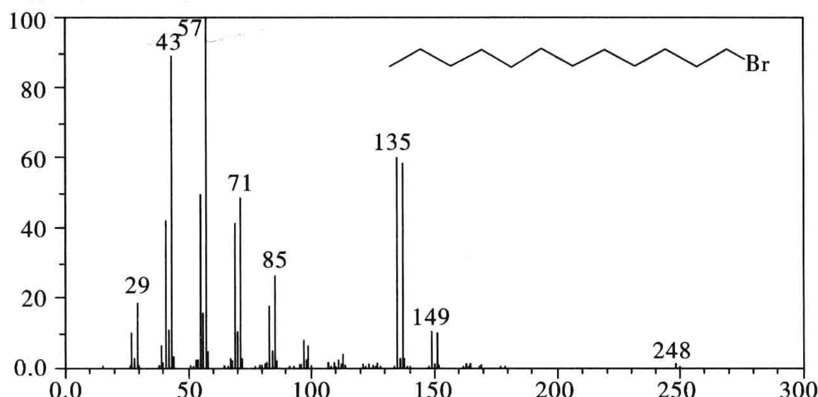


图 6.69　1-溴十二烷质谱图

6.5.11 硝基化合物

(1)脂肪族硝基化合物不显示分子离子峰,芳香族硝基化合物具有强的分子离子峰。

(2)脂肪族硝基化合物常出现 M−NO_2峰,常为基峰。另外也会发生 γH 重排。

(3)芳香族硝基化合物除强的分子离子峰外,还有 *m/z* 30(NO)和 *m*−30,*m*−46,*m*−58等峰。例如硝基苯的质谱图如图 6.70 所示。

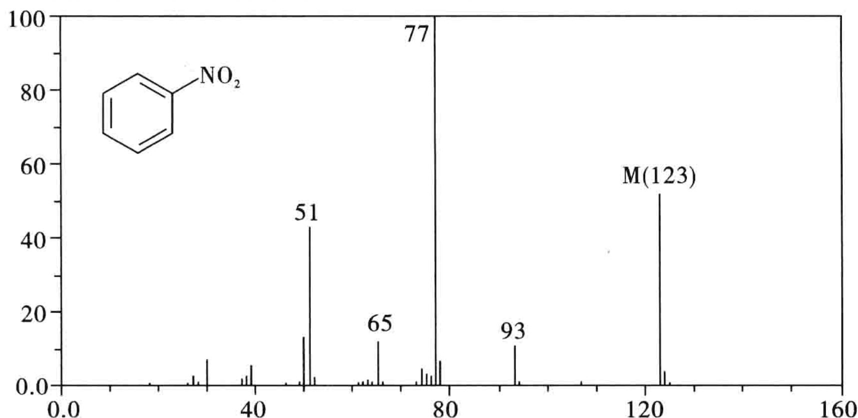
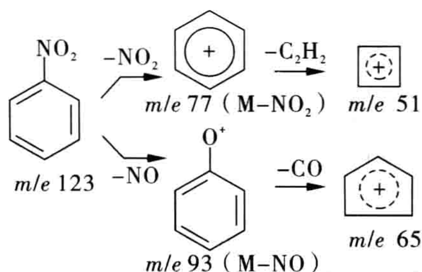


图 6.70　硝基苯质谱图



6.5.12 杂环化合物

(1)分子离子峰很强,电荷位于杂原子上,而不是不饱和键上。

(2)五元芳杂环裂解相似,都先经过 α-裂解开环,再发生 β-裂解失去游离基。

综上所述,常见的离子系列见表 6.6。

表 6.6 常见离子系列

官能团	化学式	*m/z*
烷基	$C_nH_{2n+1}^+$	15,29,43,57,71,85
醛,酮	$C_nH_{2n-1}O^+$	29,43,57,71,85
胺	$C_nH_{2n+2}N^+$	30,44,58,72,86
醇,醚	$C_nH_{2n+1}O^+$	31,45,59,73,87
酸,酯	$C_nH_{2n-1}O_2^+$	45,59,73,87
硫醇,硫醚	$C_nH_{2n+1}S^+$	33,47,61,75,89
氯代烷	$C_nH_{2n}Cl^+$	35,49,63,77,91
腈	$C_nH_{2n-1}N^+$	40,54,68,82,96
烯烃,环烷烃	$C_nH_{2n-1}^+$	27,41,55,69,83,97
R-Y	$C_nH_{2n}^+$	28,42,56,70,84,98
芳香基	$C_nH\leqslant n$	38,39,50~52,63~65,75~98

6.6 质谱图解析

6.6.1 质谱图解析的一般步骤

由未知物的质谱图去推导出对应化合物的结构,有相当大的难度,尤其是对于相对分子质量大于 400 u 的未知物分子。尽量获取更多有关的结构信息,对于解析未知物质谱图是很有帮助的。一般对于解析小分子未知样的质谱图,大致按以下程序进行。

6.6.1.1 **解析分子离子区**

(1)标出各峰的质荷比数,尤其注意高质荷比区的峰。

(2)识别分子离子峰。首先在高质荷比区假定分子离子峰,判断该假定分子离子峰与相邻碎片离子峰关系是否合理,然后判断其是否符合氮律。若二者均相符,可认为是分子离子峰。

(3)分析同位素峰簇的相对强度比及峰与峰间的 *m* 值,判断化合物是否含有 Cl、Br、S、Si 等元素。

(4)推导分子式,计算不饱和度。由高分辨质谱仪测得的精确相对分子质量或由同位素峰簇的相对强度计算分子式。若二者均难以实现时,则由分子离子峰丢失的碎片及主要碎片离子推导,或与其他方法配合。

(5)由分子离子峰的相对强度了解分子结构的信息。分子离子峰的相对强度由分子的结构所决定,结构稳定性大,相对强度就大。对于相对分子质量约 200 的化合物,若分子离子峰为基峰或强峰,谱图中碎片离子较少、表明该化合物是高稳定性分子,可能为芳烃或稠环化合物。例如萘分子离子峰 *m/z* 128 为基峰,蒽醌分子离子峰 *m/z* 208 也是基峰。

(6)分子离子峰很弱或不出现,化合物可能为多支链烃类、醇类、酸类等。

6.6.1.2 **解析碎片离子**

(1)由特征离子峰及丢失的中性碎片了解可能的结构信息。

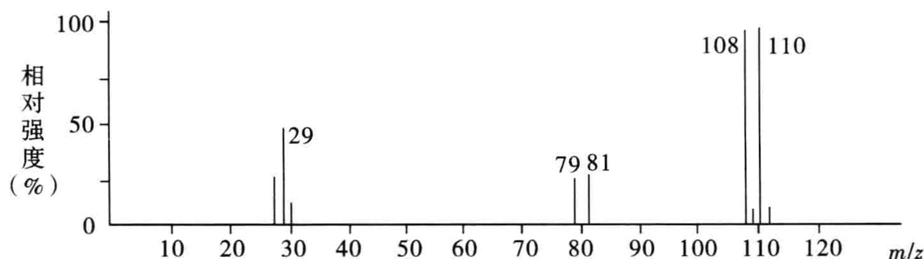
若质谱图中出现系列 C_nH_{2n+1} 峰,则化合物可能含长链烷基。若出现或部分出现 *m/z* 77,66,65,51,40,39 等弱的碎片离子峰,表明化合物含有苯基。若 *m/z* 91 或 105 为基峰或强峰,表明化合物含有苄基或苯甲酰基。若质谱图中基峰或强峰出现在质荷比的中部,而其他碎片离子峰少,则化合物可能由两部分结构较稳定,其间由容易断裂的弱键相连。

(2)综合分析以上得到的全部信息,结合分子式及不饱和度,提出化合物的可能结构。

(3)分析所推导的可能结构的裂解机理,看其是否与质谱图相符,确定其结构,并进一步解释质谱,或与标准谱图比较,或与其他谱(^{1}H NMR、^{13}C NMR、IR)配合,确证结构。

6.6.2 质谱图解析实例

例 6.9 下列质谱的分子式是什么?写出推导过程。



解　M 和 M+2 峰为 1∶1 的同位素模式，指出是一元溴化物。可能分子式是 C_2H_5Br（M=108，M+2=110），*m/z* 79 和 *m/z* 81 是因杂原子均裂而生成（Br_{79}）$^+$和（Br_{81}）$^+$。*m/z* 29即是（C_2H_3）$^+$由杂原子异裂生成。

例 6.10　化合物亮氨酸（ $CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH(NH_2)—COOH$ ）的质谱如图 6.71 所示，说出主要峰的归属及裂解过程。

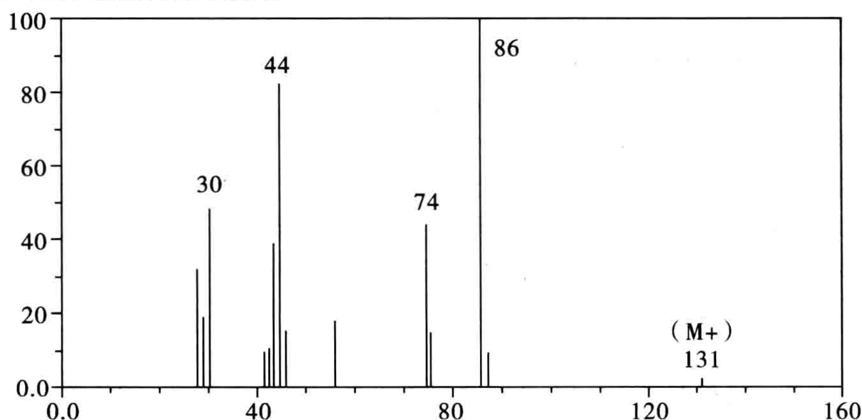
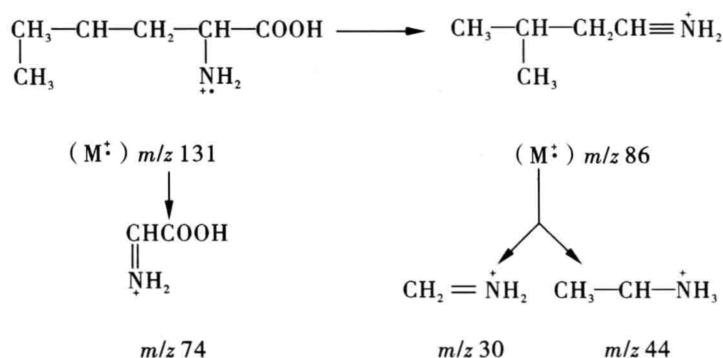


图 6.71　亮氨酸的质谱

解



例 6.11　某正庚酮的质谱如图 6.72 所示，试确定羰基的位置。

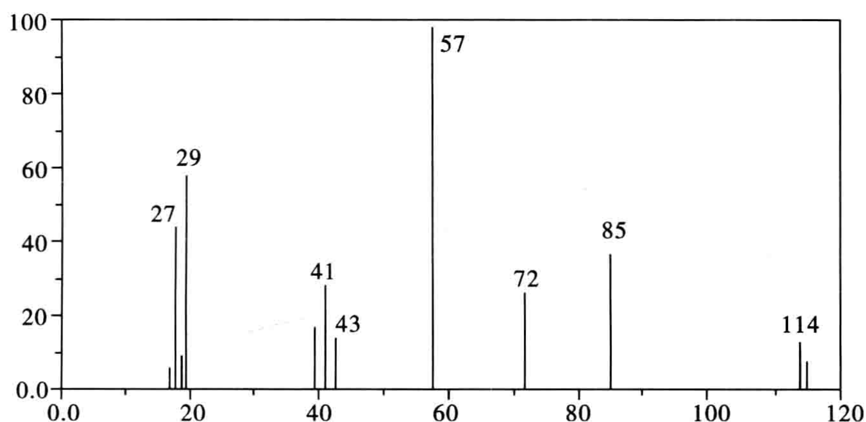
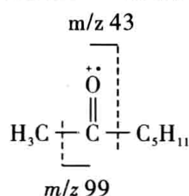
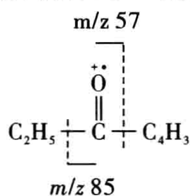
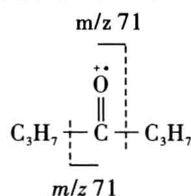


图 6.72　正庚酮质谱

解　酮易发生 α 裂解，三种庚酮异构体的 α 裂解产生的离子如下式：

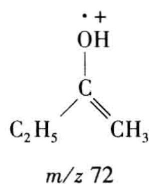






庚酮-2　　庚酮-3　　庚酮-4

上式 m/z 57 为基峰，且有 m/z 85 峰。而无 m/z 71 和 99 峰，因此，该化合物为庚酮-3。



m/z 72

例 6.12　一化合物质谱图如图 6.73，试推测此化合物结构。

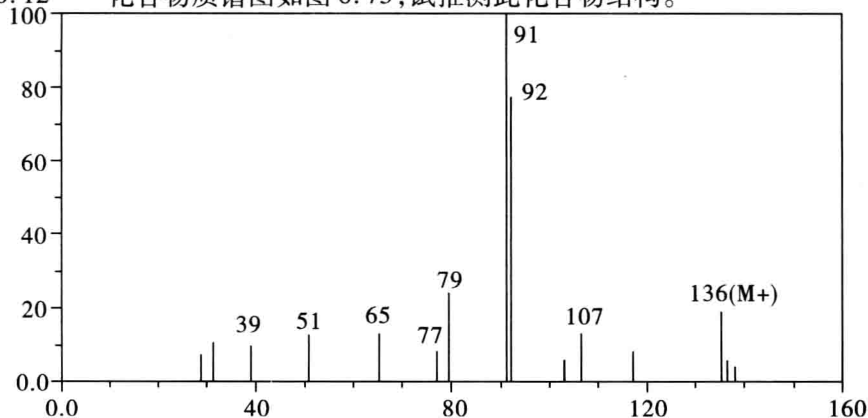
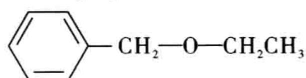
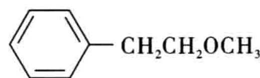


图 6.73　某化合物质谱图

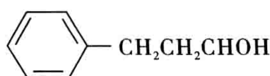
解　从质谱中知此物相对分子质量为136。有39、51、65、77和91的碎片离子峰，可初步推断这是一个芳香化合物。*m/z* 91为基峰是M-45而得，是苄基离子；质量45的基团可能是COOH或OC_2H_4。此化合物的结构可能是：



（A）

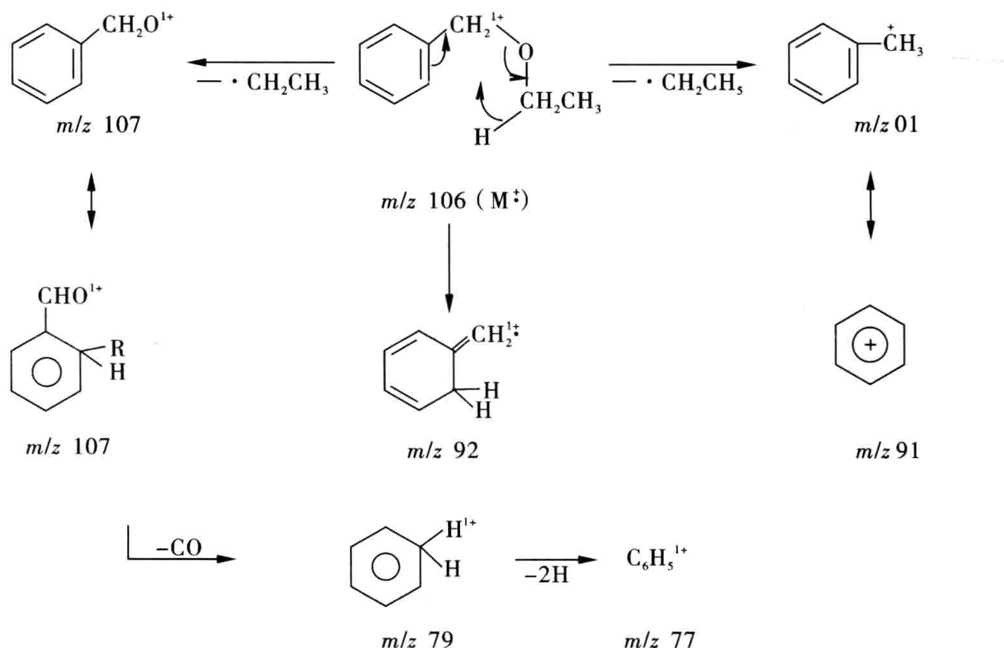


（B）



（C）

由于没有M—OH和M—H_2O形成的碎片离子峰，可排除化合物（C）；*m/z* 107是M—C_2H_5，丰度强，而*m/z* 105丰度很弱，因此可排除化合物（B）。因此化合物应为结构（A）。其裂解方式为：



例6.13　某未知物的分子式为$C_8H_{16}O$，质谱如图6.74所示，试给出其分子结构与峰归属。

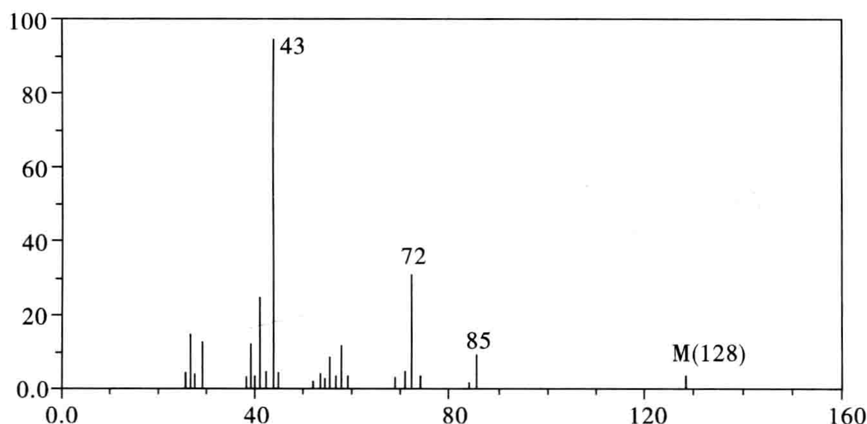


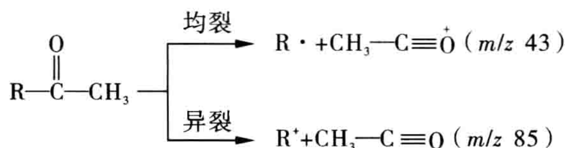
图 6.74　某化合物质谱

解　(1)由分子式 $C_8H_{16}O$ 计算不饱和度,估计化合物的种类。

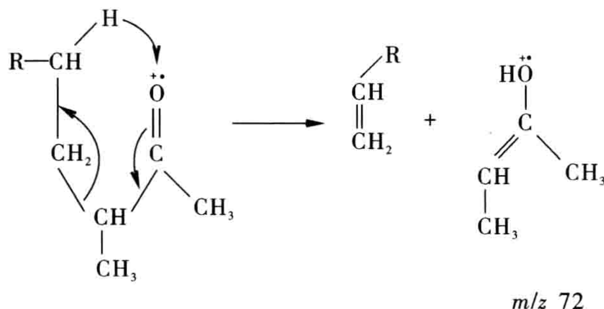
$\Omega=\frac{2+2\times8-16}{2}=1$ 可能是酮、醛或烯醇等化合物。

(2)碎片离子峰的归属　主要碎片离子峰有:*m/z* 128、85、72、57、43、41 及 29 等。基峰 *m/z* 43 甲基酮的特征离子,是由 α 裂解产生。

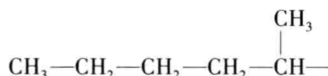
未知物是甲基酮已经证明,进一步需要证明己烷基 R 的结构需由其他碎片离子来说明。



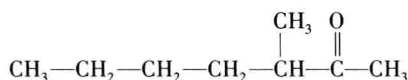
m/z 72 的离子为偶数与分子离子为偶数一致,还由于含 γ 氧的酮很易产生麦氏重排,故 *m/z* 72 的离子应是麦氏重排离子,而且在 3 位 C 上必须有甲基,否则只能产生 *m/z* 58 的重排离子。



(3)根据分子式 R′为乙基,即 R 可能是



但除了 3 位 C 有甲基外，其他烷基部分是否是直链？由于质谱存在 m/z 29、43（共用）及 57 离子，具有直链烷基的特征，可以初步认定 R 的结构正确。



例 6.14　化合物的质谱如图 6.75，由谱图推导其结构。

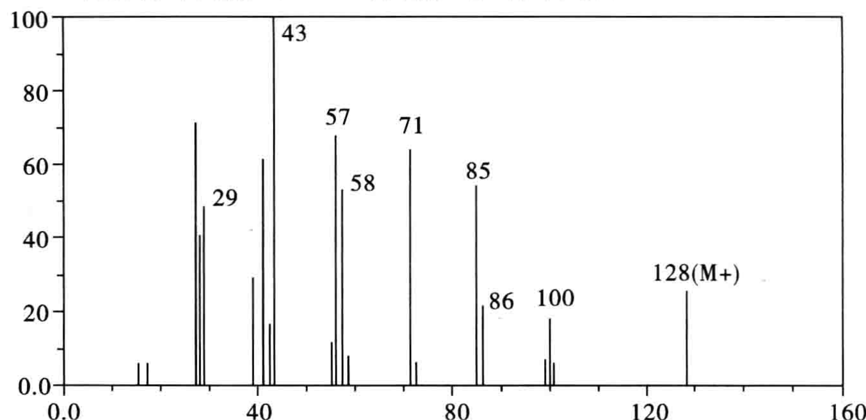


图 6.75　某化合物质谱

解　设高质荷比区 m/z 128 为 $M^{+\cdot}$ 峰，与相邻碎片离子峰 m/z 100（M−28）、m/z 99（M−29）之间关系合理，故该峰为分子离子峰，其质荷比为偶数，表明分子中不含氮或含偶数氮。

图中出现 m/z 43（100）及 m/z 57，71，85，99 等系列 C_nH_{2n+1} 或 $C_nH_{2n+1}CO$ 碎片离子峰，无明显含氮的特征碎片峰 m/z 30，44（等）可认为化合物不含氮，图中无苯基的特征峰。

图中还出现 m/z 阶段 58，86，100 的奇电子离子峰，应为氢的重排峰，表明化合物含有 C═O，由于无明显 M−1、M−45（COOH）、M−OR 的离子峰（可排除为醛、酸、酯类化合物的可能性），可认为该化合物为酮类化合物。

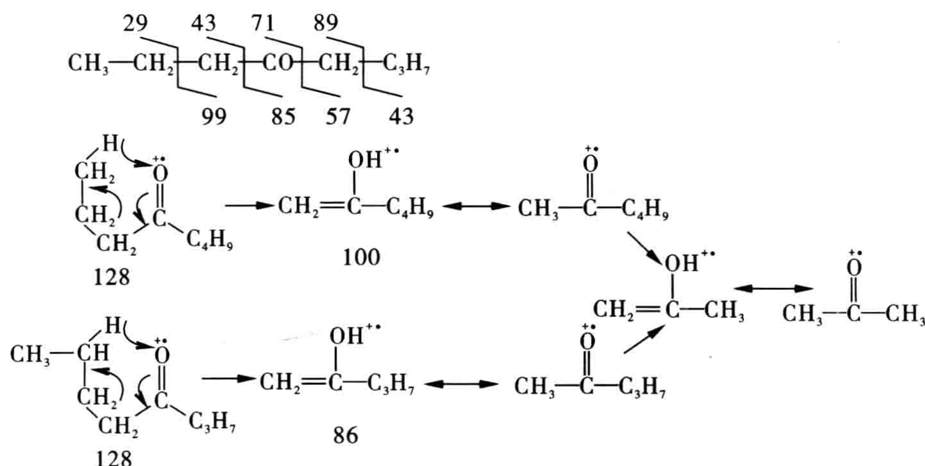
同 m/z 100 的 M−28（CH_2═CH_2）及 m/z 86 的 M−42（C_3H_6）的奇电子离子峰可知分子中有以下基团存在：$CH_3CH_2CH_2CO$—、$CH_3CH_2CH_2CH_2CO$—或（CH_3）$_2CHCH_2CO$—

由于 m/z 128 为 $M^{+\cdot}$ 峰，可导出化合物 E 的分子式为 $C_8H_{16}O$，UN＝1，化合物 E 的可能结构为：


（1）$CH_3CH_2CH_2CO\ CH_2CH_2CH_2CH_3$


（2）$CH_3CH_2CH_2CO\ CH_2CH(CH_3)_2$

主要裂解过程如下：



由 m/z 113(M−15)峰判断,化合物 E 的结构为(2)更合理。

例 6.15 一个未知物的质谱如图 6.76 所示,试确定其分子结构。

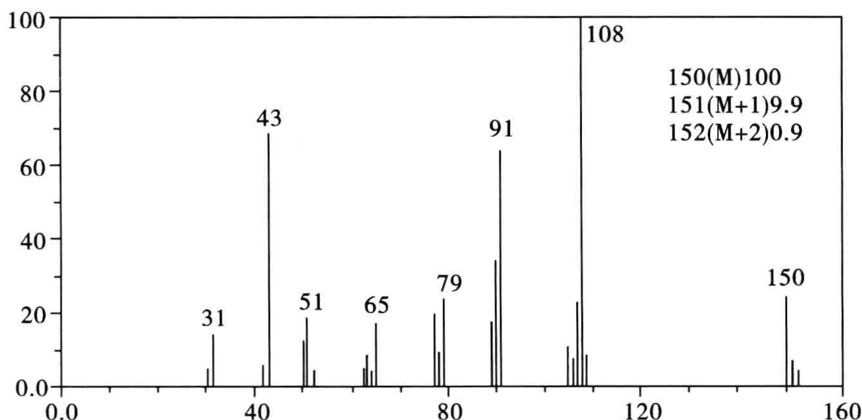


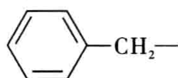
图 6.76 未知物的质谱

解 ①确定分子式:查 Beynon 表中质量数为 150 大组,结果是化合物的分子式为$C_9H_{10}O_2$。

②计算不饱和度:$U=9+1-\dfrac{10}{2}=5$。因为 $U>4$,结构中可能有苯环。

③主要质谱峰的解析:

m/z 91、m/z 77、m/z 65 和 m/z 51 说明未知物含



裂解过程如下:

$$\text{(}m/z\ 91\text{)}\xrightarrow{-HC\equiv CH}\text{(}m/z\ 65\text{)}$$

$$\text{(}m/z\ 77\text{)}\xrightarrow{-HC\equiv CH}\text{(}m/z\ 51\text{)}$$

m/z 43 峰很强，分子式除去上述基团，仅余 C_2H_3O，该峰只能是离子 $CH_3C\equiv O^+$ 的峰。

④ 推测结构：将上面推测的基团联结到一起，未知物的结构只能是：

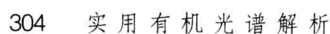
$$C_6H_5—CH_2—O—COCH_3$$

⑤ 验证：*m/z* 108 为重排离子峰。

$$C_6H_5CH_2\overset{\cdot+}{O}—C(=O)—CH_2—H \longrightarrow C_6H_5CH_2\overset{\cdot+}{O}H\ (m/z\ 108) + H_2C=C=O$$

$$m/z\ 108 \xrightarrow{-H^+} m/z\ 107 \xrightarrow{-CO} m/z\ 79 \xrightarrow{-H_2} m/z\ 77$$

上述离子均可在未知物的质谱上找到，证明结论正确。



7 谱图综合解析

7.1 有机化合物结构综合解析程序

利用未知物(纯物质)的 UV、IR、NMR 及 MS 等光谱,进行综合解析,确定未知物分子结构的方法,称为综合光谱解析法。对一个未知有机物,特别是复杂的分子结构的推导是一个烦琐的工作,仅凭一种谱图确定其结构是不够的,需要四大谱结构信息的配合和相互印证,综合解析,才能导出其正确的结构。对化合物谱图分析之前,要保证样品的纯度和来源。

7.1.1 综合光谱解析的顺序与重点

7.1.1.1 了解样品

了解样品(天然品、合成品、三废样品等)的来源,物理化学性质与物理化学参数(物态、熔点、沸点、旋光性、折射率、溶解度、极性、灰分)等,可提供未知物的范围,为光谱解析提供线索。一般样品的纯度需大于98%,此时测得的光谱,才可与标准光谱对比。

7.1.1.2 质谱

先由质谱获得的分子离子峰的精密质量数或同位素峰强比确定分子式。必要时,可佐以元素分析。质谱碎片离子提供的结构信息,有些能确凿无误地提供某官能团存在的证据,但多数信息留作验证结构时用。

7.1.1.3 由分子式计算未知物的不饱和度

推测未知物的类别,如芳香族(单环、稠环等)、脂肪族(饱和或不饱和、链式、脂环及环数)及含不饱和官能团数目等。

7.1.1.4 紫外吸收光谱

由未知物的紫外吸收光谱上吸收峰的位置,推测共轭情况(p-π 与 π-π 共轭、长与短共轭、官能团与母体共轭的情况)及未知物的类别(芳香族、不饱和脂肪族)。

7.1.1.5　红外吸收光谱

用未知物的红外吸收光谱主要推测其类别及可能具有的官能团等。解析重点、顺序、原则如下：

(1)羰基峰是红外吸收光谱上最重要的吸收峰(在 1700 cm^{-1}左右的强吸收峰)，易辨认。其重要性在于含羰基的化合物较多，其次是羰基在^{1}H-NMR 上无其信号，在无碳谱时，可用 IR 确认羰基的存在。氰基(2240 cm^{-1}左右)等不含氢的官能团，在^{1}H-NMR 上也无信号，此时 IR 是^{1}H-NMR 的补充。

(2)解析顺序与原则：需遵循"先特征(区)、后指纹(区)；先最强(峰)、后次强(峰)；先粗查、后细找；先否定、后肯定；解析一组相关峰"的顺序与原则。前三项是解析应遵循的顺序，后两项是解析应遵循的原则。

"先否定、后肯定；解析一组相关峰"这是解析 IR 光谱最重要的原则。因为某吸收峰不存在，而否定某官能团不存在，比有某吸收峰，肯定某官能团的存在，确凿有力。因此，应先否定，后肯定，以防误认。由"一组相关峰"确定一个官能团的存在是又一重要原则，不但可防止孤立解析，而且能将未知物的红外吸收光谱上的吸收峰按相关关系分组，便于解析。一般解析数组相关峰，即可完成解析任务。

7.1.1.6　核磁共振谱

从化学位移值及裂分情况区分质子类型(羧酸、醛、芳香族、烯烃、烷烃等)，判断与杂原子、不饱和键相连的甲基、亚甲基和次甲基；从自旋偶合情况研究其相邻的取代基；从积分比确定各类质子个数比，结合分子式分配全部质子。在活泼质子的鉴定中，可以通过加入重水或酸后混摇，观察核磁共振氢谱中相应位置的出峰情况来判断是否为活泼质子。复杂化合物可以结合二维谱来判断质子类型及立体构型。

7.1.1.7　验证

根据综合光谱解析，拟定出未知物的分子结构，而后需经验证才能确认。

(1)根据所得结构式计算不饱和度，与由分子式计算的不饱和度应一致。

(2)按裂解规律查对所拟定的结构式应裂解出的主要碎片离子，是否能在 MS 上找到相应的碎片离子峰。

(3)核对标准光谱或文献光谱。

若上述三项核对无误，则所拟定的结构式可以确认。

若无标准光谱或文献光谱可供核对，光谱解析的把握又不很大时，还可以用有机合成的方法核对，但费时、费力。

7.1.2　分子内结构单元的确定方法

为了使解析图谱变得简单，将各类化合物的结合信息列表如下，看图时，可结合这些综合表判断其大致类型，可简化或降低解谱难度。

(1)烷烃、环烷烃(见表 7.1)。

表 7.1

图谱类型	官能团类型	信号位置及形状特点	配合图谱
^{13}C-NMR	CH_3	δ 5 ~ 35	
	CH_2	δ 5 ~ 45	
	CH	δ 25 ~ 60	DEPT 和
	C	δ 30 ~ 60	2D-NMR 区分
^{1}H-NMR	CH_3	δ 0.8 ~ 1.2	HSQC, ^{1}H-^{1}H cosy
	CH_2	δ 1.1 ~ 1.8	
	CH	δ 1.1 ~ 1.8	
IR	CH st	3000 ~ 2840 cm^{-1}	
	$CH_3\ \delta_{as}$	≈1460 cm^{-1}	
	$CH_2\ \delta$	≈1460 cm^{-1}	
	$CH_3\delta_{ay}$	≈1380 cm^{-1}	
	$CH_2\ \gamma$	770 ~ 720 cm^{-1} C—(CH_2)$_n$—C($n \geq 4$)约位于 720 cm^{-1}	
MS	分子离子碎片	m/z $14n+2$ 正烷烃较弱,异烷烃更弱 正烷烃:$14n+1$ 有局部最大值,强度:不规则,(相对在更多取代基碳原子上的碎裂并保留电荷的碎片丰度最大) 正烷烃:非专一性 m/z $14n$ 异烷烃:消除烷烃	
	重排	m/z $14n-2$ 单烷烃:消除烷烃	
UV		200 nm 以上无吸收	

(2)烯烃、环烯烃(见表 7.2)。

表 7.2

图谱类型	官能团类型	信号位置及形状特点
^{13}C-NMR	C=C	100 ~ 150ppm Z-式和 E-式之间的差别较明显
	C—(C=C)	
^{1}H-NMR	H—(C=)	4.5-6.5ppm 偶合常数:同 0-3 Hz, *cis* 5-12 Hz
	CH_3—(C=C)	≈1.7ppm *trans* 12-18 Hz
	CH_2—(C=C)	≈2.0ppm

续表 7.2

图谱类型	官能团类型	信号位置及形状特点
		$n=2$ 0.5Hz $n=3$ 1.5Hz $n=4$ 4.0Hz 远程偶合常数$^4J_{CH-C=CH}\approx 0\sim 2$ Hz
IR	H—C(=) st	3100 ~ 3000 cm^{-1}
	C=C st	1690 ~ 1635 cm^{-1}
	H—C(=C) δoop	1000 ~ 675 cm^{-1}
	CH_2—(CH) δ	1440 cm^{-1}
MS	分子离子	m/z 14n 烯烃:中等 m/z 14n 单环烃:中等强度 14n-1 对烯烃有局部较大值 14n-3 双键定位通常难以确定
	重排	正烯烃:不定 专一性: -XCH=CH_2 环己烯:逆 Diels-Alder 反应
UV	C=C $\pi\to\pi^*$	<210 mm 孤立双键:高度取代的长吸收较弱
	(C=C)2 $\pi\to\pi^*$	($\log\varepsilon$3-4)215-280 mm

(3)炔烃(见表 7.3)。

表 7.3

图谱类型	官能团类型	信号位置及形状特点
^{13}C-NMR	C≡C C≡N	65～68ppm 偶合常数$^2J_{HC\equiv C}$≈50 Hz;
	C—(C≡C)	0～30ppm
^{1}H-NMR	H—(C≡C)	1.5～3.0ppm 偶合常数 $\|J\|^{4}_{CH-(C\equiv C)H}$≈3 Hz $^5J_{CH-(C\equiv C)H}$≈3 Hz
	CH_3—(C≡C)	≈1.8ppm
	CH_2—(C≡C)	≈2.2ppm
	CH—(C≡C)	≈2.6ppm
IR	H—C(C≡C) st	3340～3250 cm^{-1}尖、强
	C≡C st	2260～2100 cm^{-1}有时很弱
MS	分子离子 碎片重排	弱，$C_{n<7}$的1-炔烃常常缺失 在烷烃和芳香烃之间变化
UV	C≡C π→π*	<210 nm 吸收较弱，常有几个弱峰 (logε3.7-4.0) <240 nm

(4)芳香烃(见表7.4)。

表 7.4

图谱类型	官能团类型	信号位置及形状特点
^{13}C-NMR	ar C	120～155ppm 某些区域适合于稠环芳烃
	ar CH	110～130ppm
	ar C—(C ar)	10～60ppm
^{1}H-NMR	H—(C ar)	6.5～8.0ppm 稠环芳烃中可得到约9ppm 偶合常数$^3J_{ortho}$≈7 Hz $^4J_{meta}$≈2 Hz，$^5J_{para}$<1 Hz 因与芳香质子有远程偶合而变宽
	CH_3—(C ar)	≈2.3ppm
	CH_2—(C ar)	≈2.6ppm
	CH—(C ar)	≈2.9ppm
IR	Ar C—H st	3080～3030 cm^{-1}常是多重峰，弱
	Comb	2000～1650 cm^{-1}很弱
	Ar C—C st	≈1600 cm^{-1}常有裂分

续表 7.4

图谱类型	官能团类型	信号位置及形状特点
		≈1500 cm^{-1}有时不一定能看到三个峰
		≈1450 cm^{-1}
		900-650 cm^{-1}强，常是多重峰
	Ar C—$H_{\delta\ oop}$	强，常是基峰
MS	分子离子	*m/z* 39，50-53，常是双电荷碎片离子
	碎片	63-65，75-78
		$[M-26]^{+\cdot}$，$[M-39]^{+}$
		苄基裂解
		C_6H_5—$CH_{1\text{-}3}$　*m/z* 90-92
		m/z 127
		m/z 152，153
		m/z 152，165
	重排	$-XCH{=}CH_2$
UV	苯和烷基苯	≈200-210 nm(logε≈4)

(5)芳杂环化合物(见表 7.5)。

表 7.5

图谱类型	官能团类型	信号位置及形状特点
^{13}C-NMR	ArC—X	δ 120 ~ 160
	ArC—C	δ 100 ~ 150
^{1}H—NMR	H—(C ar)	δ 6 ~ 9　六元环中的偶合常数与芳烃相似，五元杂环中较弱
	H—(N ar)	δ 7 ~ 14　溶剂效应较强，一般较宽
IR	Ar C—H st	3100 ~ 3000 cm^{-1}常是多重峰，弱
	Ar N—H st	3500 ~ 2800 cm^{-1}

续表 7.5

图谱类型	官能团类型	信号位置及形状特点
	Ar C—C st	≈1600 cm^{-1}常裂分
		≈1500 cm^{-1}有时不一定能看到三个峰
		≈1450 cm^{-1}
	Ar C—H δ oop	1000～650 cm^{-1}较强，常是多重峰
MS	分子离子	强，常是基峰
	碎片	*m/z* 39，50-53，常是双电荷离子
		63-65，75-78
		$[M-26]^{+\cdot}$，$[M-39]^{+}$
		苄基类开裂
		吡啶环—*m/z* 78
		丢失 HCN（氮杂芳环）
		CO（氧杂芳环）、CS（硫杂芳环）
		M/z 45$[CHS]^{+}$硫杂芳环
	重排	2-(2-R-乙基)吡啶$]^{+\cdot}$ —(−R·)→ 2-乙烯基吡啶$]^{+}$
		2-(2-R-乙基)吡啶$]^{+\cdot}$ —(−RCH═CH_2)→ 2-亚甲基-1,2-二氢吡啶$]^{+\cdot}$

（6）卤代化合物（见表 7.6）。

表 7.6

图谱类型	官能团类型	信号位置及形状特点
^{13}C-NMR	Al C—F	δ 70～100 CF_3：≈115
	（C）═C—F	δ 125～175 与^{19}F（同位素丰度 100%，I=1/2）偶合

续表 7.6

图谱类型	官能团类型	信号位置及形状特点
	C ═(C—F)	δ 65 ~ 11　$^{2}JS_{CF}$100-300 Hz
	Ar C—F	δ 70 ~ 100　$^{2}J_{CF}$10-40 Hz;$^{3}J_{CF}$5-10 Hz; $^{4}J_{CF}$0 ~ 5 Hz;
	Ar C—(C—F)	δ 105 ~ 135
	Ar C—Cl	δ 30 ~ 60
	(C ═C)—Cl	δ 100 ~ 150
	C ═(C—Cl)	δ 100 ~ 155
	Ar C—Br	δ 10 ~ 45
	(C)═C—Br	δ 90 ~ 140
	C ═(C—Br)	δ 90 ~ 140
	Ar C—Cl	δ 110 ~ 140
	Al C—I	-20 到+30
	(C)═C—I	δ 60 ~ 110
	C ═(C—I)	δ 120 ~ 150
	ArC—I	δ 85 ~ 115
^{1}H-NMR	—CH_2—F	≈4.3 与^{19}F(同位素丰度 100% ,I=1/2)偶合,$^{2}J_{HF}$40 ~ 80Hz; $^{3}J_{HF}$0 ~ 50 Hz;$^{4}J_{HF}$0 ~ 5 Hz
	—CH_2—Cl	≈3.5
	—CH_2—Br	≈3.4
	—CH_2—I	≈3.1
		烯烃:偕位质子因所有卤原子而强烈去屏蔽,邻位质子因 F 而屏蔽,因其他卤原子而去屏蔽。
		芳烃:因邻和对位 F 而屏蔽,Cl 和 Br 的影响较小,因邻位 I 而去屏蔽,间位 I 而屏蔽。
	C—F st	1400 ~ 1000 cm^{-1}
	C—Cl st	<850 cm^{-1}
IR	C—Br st	<700 cm^{-1}
	C—I st	<600 cm^{-1}
MS	分子离子	饱和卤代物弱,多卤化合物常常缺损。Cl 和 Br 代物有典型的同位素峰。
	碎片	m/z 69　CF_3

续表 7.6

图谱类型	官能团类型	信号位置及形状特点
		$[M-50]^{+\cdot}$ 或 $[Frag-50]^{+}$　CF_2
UV	重排	R—C—│—hal ＞ R—│—C—hal
	hal n→π^*	$[M-20]^{+\cdot}$　消除 HF
		$[M-36]^{+\cdot}$　消除 HCl
		≤280 nm　C—I、C—Br、C—Cl 吸收很弱，C—F 无吸收
		($\log \varepsilon \approx 2.5$)

（7）醇和酚（见表 7.7）。

表 7.7

图谱类型	官能团类型	信号位置及形状特点
^{13}C-NMR	AlC—OH	δ 50～100 与相应的 C—H 相比位移约+50
	AlC—(C—OH)	δ 10～60 与相应的 C—(C—CH_3) 相比几乎无位移
	AlC—(C—C—OH)	δ 10～60 与相应的 C—(C—C—CH_3) 相比位移约-5
	Ar C—OH	δ 135～155 与相应的 C—H 相比位移约+25
	Ar C—(C—C—OH)	δ 100～130 与相应的 C—(C—H) 相比：邻位移位约-113；间位移位约+1；对位移位约-8
^{1}H-NMR	Ar C—OH	δ 0.5～5 位置和形状与实验条件密切相关
	Al C—OH	δ 5～8
	—CH_2—OH	δ 3.5～4.0
	—CH—OH	δ 3.8～4.2
	Ar CH—(C—OH)	δ 6.5～7.0
IR	OH st	3650～3200 cm^{-1}
	C—O(H) st	1260～970 cm^{-1}

续表 7.7

图谱类型	官能团类型	信号位置及形状特点
MS	分子离子	脂肪族:弱,伯和高度支化的醇常常缺失,此时,高质量区的峰常由$[M-18]^{+\cdot}$或$[M-15]^{+}$而产生
		脂肪族　伯:m/z 31> m/z 45 ≈ 59
		m/z 31,45,59, 仲叔:由 α-裂解而有局部最大峰
	碎片	$[M-18]^{+\cdot}$　$R—\overset{R}{\underset{\vert}{C}}H—\overset{+\cdot}{O}H \xrightarrow{-R^{\cdot}} —CH═\overset{+}{O}H$
		$[M-33]^{+\cdot}$
		$[M-46]^{+\cdot}$
		芳香族　一般伴随有重排峰
		$[Ar-0]^{+\cdot}$
		$[M-28]^{+\cdot}$(CO)
		$[M-29]^{+\cdot}$(CHO)
		脂肪族:从 $M^{+\cdot}$ 和 α-裂解产物,丢失 H_2O,脱水后接着丢失烯烃不饱和的:光谱和酮相似
		烯丙醇:专一性,醛消
		R^1 ~ OH, R^2 $]^{+\cdot}$ $\xrightarrow{-R^2CHO}$ R^1 ~ $]^{+\cdot}$
		芳香族,带适当取代基有邻位效应
	重排	(O—H, Y—Z 取代苯) $]^{+\cdot}$ ⟶ (O, Y) $]^{+\cdot}$ + H—Z
		—Y—Z:—CO—OR,—C—hal,—O—R 等等
UV		脂肪族:200 um 以上无吸收
		芳香族:碱性溶液中因失去质子而移向长波,强度增加

(8)醚(见表 7.8)。

表 7.8

图谱类型	官能团类型	信号位置及形状特点
^{13}C-NMR	Al C—O	δ 50 ~ 100　超出正常范围
	Al C—(C—O)	δ 10 ~ 60　与 C—(C—CH_3)相比几乎一样
	Al C—(C—C—O)	δ 10 ~ 60　与 C—(C—C—CH_3)相比位移约-5
	O—C—O	δ 85 ~ 110
	(C)═C—O	δ 115 ~ 165 与(C)═C—C 相比位移约+15
	C ═(C—O)	δ 70 ~ 120 与 C ═(C—C)相比位移约-30
	Ar C—O	δ 135 ~ 155 与 C-H 相比位移约+25
	Ar C—(C—O)	δ 100-130 与 C—(C—H)相比,邻位移约-15,间位位移约+1,对位位移约-8
^{1}H-NMR	CH_3—O	δ 3.3 ~ 4.0　单峰
	CH_2—O	δ 3.4 ~ 4.2
	O—CH_3—O	δ 4.5 ~ 6.0
	CH—O	δ 3.5 ~ 4.3
	CH—$(O)_3$	δ ≈5 ~ 6
	H—C(O)═C	δ 5.7 ~ 7.5 与 H—C(H)═C 相比位移约
	H(—C—O)	δ3.5 ~ 5.0 与 H—C(═C—H)相比位移约-1ppm
	Ar CH—(C—O)	δ 6.6 ~ 7.6
IR	H—C(—O) st	2880 ~ 2815 cm^{-1}对 CH_3—O,与胺有相似的范围
	H—CH$(—O)_2$ st	2880 ~ 2750 cm^{-1}双峰
	C—O—C st as	1310 ~ 1000 cm^{-1}强,有时为双峰
MS	分子离子	脂肪族:弱,易于质子化
		芳香族:强
	碎片	脂肪族　脂肪醚是基峰-常由接在醚键上的键裂解而产生碎裂化
		$[M-18]^{+\cdot}$
		$[M-33]^{+}$
		$[M-46]^{+\cdot}$
		$R_1—C—O—R_2 \xrightarrow{-R_1\cdot} C═\overset{+}{O}—R_2$
		或由 C-O 键异裂而产生,在多数情况下尤为如此

续表 7.8

图谱类型	官能团类型	信号位置及形状特点
		$R^1—O—R\ ]^{+\cdot} \xrightarrow{-R^1-O} R^+$
		芳基烷基醚:倾向于失去烷基链二芳基醚:倾向于从 $M^{+\cdot}$ 中失去 CO(28)和/或生成$[M-H]^+$及Ar′ —O—┌—Ar
		脂肪族:丢失醇
	重排	芳基乙基和更大的烷基:丢失烯烃到酚:
		Ph—O—CH₂—CH(H)—R $]^{+\cdot} \xrightarrow{-RCH=CH_2}$ PhOH $]^{+\cdot}$
UV		脂肪族:200 nm 以上无吸收芳香族:因醚官能团而移向高场,峰强也增加

(9)胺(见表 7.9)。

表 7.9

图谱类型	官能团类型	信号位置及形状特点
^{13}C-NMR	Al C—N	δ 25 ~ 80 与 C—H 相比位移约+20 到+3
	Al C—(C—N)	δ 10 ~ 60 与 C—(C—C)相比位移约+2
	Al C—(C—C—N)	δ 10 ~ 60 与 C—(C—C—C)相比位移约-2
	(C)═C—N	δ 120 ~ 170 与(C)═C—C 相比位移约+20
	C ═(C—N)	δ 75 ~ 125 与 C ═(C—C)相比位移约-25
	Ar C—N	130 ~ 150 与 C—H 相比位移约+20
	Ar C—(C—N)	100 ~ 130 与 C—(C—H)相比,邻位位移约-15,间位位移约-15,对位位移约-15
^{1}H-NMR	Al C—NH	δ 0.5 ~ 4.0
	Al C—NH	δ 2.5 ~ 5.0
	Al 或 Ar N^+H	δ 6.0 ~ 9.0 常是宽峰
	CH_3—N	δ 2.3 ~ 3.1 单峰
	CH_2—N	δ 2.5 ~ 3.5
	CH—N	δ 3.0 ~ 3.7
	CH—N^+	δ 3.2 ~ 4.0

续表 7.9

图谱类型	官能团类型	信号位置及形状特点
	Ar CH—(C—N)	δ 6.0-7.5 对芳香烃而言,与 CH—(C—H)相比,邻位位移约-0.8,间位位移约-0.2,对位位移约 -0.7。
	Al CH—(C—N^+)	7.5-8.0 ppm 对芳香烃而言,与 C-(C-H) 相比,邻位位移约-0.7,间位位移约+4.0,对位位移约+3.0。
IR	N—H st	3500 ~ 3200 cm^{-1}位置取决于缔和,因氢键和自由 NH 而有不同的峰,对 NH_2总是至少有两个峰。
	N^+—H st	3000 ~ 2000 cm^{-1}宽,与 CO_2H 峰相似,但更有结构。
	N—H δ	1650 ~ 1550 cm^{-1}弱或缺失。
	N^+—H δ	1600 ~ 1460 cm^{-1}常是弱的。
	H—C(—N) st	2850 ~ 2750 cm^{-1} CH_3-N 和 CH_2-N 与醚的范围相似。

(10)硝基化合物(见表 7.10)。

表 7.10

图谱类型	官能团	特征
^{13}C-NMR	Al C—NO_2	δ 55 ~ 110 与 C—H 相比位移约+50
	Al C—(C—NO_2)	δ 10 ~ 50 与 C—(C—C)相比位移约-6
	Al C—($CCNO_2$)	δ 10 ~ 60 与 C—(C—C)相比位移约-2
	Ar C—NO_2	δ 130 ~ 150 与 C—H 相比位移约+20
	Ar C—(C—NO_2)	δ 120 ~ 140 与 C—H 相比,邻位移经-5 间位位移约+1,对位位移约+6
^{1}H-NMR	AlCH-NO_2	δ 4.2 ~ 4.6
	ArCH—(C—NO_2)	δ 75 ~ 8.5 对芳香烃而言,与 CH—(C—H)相比,邻位取代为位移+1.0,对位取代位移+0.4。
IR	$NO_{2st\ as}$	1660 ~ 1490 cm^{-1}强到很强
	$NO_{2st\ sy}$	1390 ~ 1260 cm^{-1}强到很强
MS	分子离子	奇数氮原子有奇数质量 脂肪族:弱或缺失 芳香族:强
	碎片	$[M-16]^+$, $[M-46]^+$ m/z 30, $[M-17]^+$ $[M-30]^+$, $[M-47]^+$
UV		≈275 nm (logε<2)脂肪族 =350 nm (logε=2)芳香族

(11)硫酸和硫醚(见表 7.11)。

表 7.11

图谱类型	官能团	特征
^{13}C-NMR	Al C—S	δ 5 ~ 60 与 C—C 相比无明显的位移
	Ar C—S	δ 120 ~ 140
^{1}H-NMR	Al C—SH	δ 1.0 ~ 2.0 邻位耦合常数 J=5 ~ 9HZ
	Ar-C—SH	δ 2.0 ~ 4.0
	Al CH—S	δ 2.0 ~ 3.2
	Ar CH—S	δ 7.0 ~ 7.5
IR	S—Hst	2600 ~ 2540 cm^{-1}常是弱的
MS	分子离子	^{34}S 同位素在$[M+2]^+$约 4.5%
		脂肪族:强度比相应的醇和醚大
		m/z 47,61,75,…硫醚裂解
		m/z 34,35,48
	碎片	$[M-33]^+$,$[M-34]^+$硫醚裂解后消除烯烃
UV		<255 nm(logε3-4)脂肪族化合物
		220 ~ 250 nm(logε2-3)

(12)醛(见表 7.12)。

表 7.12

图谱类型	官能团	特征
^{13}C-NMR	CHO	δ 190 ~ 205 耦合常数$^1J_{CH}$172 Hz
	Al C—(CHO)	δ 30 ~ 70$^2J_{CH}$20 ~ 50 Hz
	Al C—(C—CHO)	δ 5 ~ 50 与 C—(C—CH_3)相比位移约-10
	(C)═C—(CHO)	δ 110 ~ 160
	C ═(C—CHO)	δ 110 ~ 160
	Ar C—(CHO)	δ 120 ~ 150
^{1}H-NMR	H—(C ═O)	δ 0.0 ~ 10.5
	Al CH—(CHO)	δ 2.0 ~ 2.5$^3J_{CH}$0-3 Hz
	CH ═CH—(CHO)	δ 5.5 ~ 7.0$^3J_{CH}$ ≈8 Hz
	AlCH—(C—CHO)	δ 7.2 ~ 8.0 对芳香烃而言,与 CH—(C—H)相比邻位取代位移+0.6,间位取代位移+0.2,对位取代位移+0.3

续表 7.12

图谱类型	官能团	特征
IR	组合	2900 ~ 2700cm^{-1}两个弱峰
	C=O st	1765 ~ 1645cm^{-1}脂肪族≈1730cm^{-1}
		共轭≈1690 cm^{-1}
MS	分子离子	脂肪族:中等
		芳香族:强
	碎片	[M-1]$^+$对$C_{n<7}$脂肪醛较重要
		[M-29]$^+$
		*m/z*44,脂肪醛
		[M-44]$^+$

(13)酮(见表 7.13)。

表 7.13

图谱类型	官能团	特征
^{13}C-NMR	C=O	δ 195 ~ 220
	Al C—(C=O)	δ 25 ~ 70
	Al C—(C—C=O)	δ 5 ~ 50 与 C—(C—CH_3)相比位移约-6
	C)=C—(C=O)	δ 105 ~ 160
	C=(C—C=O)	δ 105 ~ 160
	Ar C—(C=O)	δ 120 ~ 150
^{1}H-NMR	Al CH—(C=O)	δ 2.0 ~ 3.6
	CH—CO—Al	δ 2.5 ~ 3.6
	CH=CH—(C—O)	δ 5.5 ~ 7.0
	Ar CH—(C—C=O)	δ 7.2 ~ 8.0 对芳香烃而言,与 CH—(C—H)相比,邻位位移约+0.6,间位位移约+0.1,对位位移约+0.2
IR	C=O st	1175 ~ 1650 cm^{-1}脂肪族
		$C_{n\geqslant 6}$的环酮:≈1715 cm^{-1}
		$C_{n<6}$的环酮:≈1750 cm^{-1}
		共轭:≈1690 ~ 1665 cm^{-1}
MS	分子离子	脂肪族:中等
		芳香族:强
		酮裂解
	碎片	*m/z* 44 脂肪酮
	重排	[M-44]$^+$

(14)羧酸(见表 7.14)。

表 7.14

图谱类型	官能团	特征
^{13}C-NMR	COOH	δ 170-185 与 CO_2H 相比,COO-位移 0 ~ 18
	Al C—(COOH)	δ 25-70
	Al C—(C—COOH)	δ 105-160
	(C)═C—(COOH)	δ 120-150
^{1}H-NMR	COOH	δ 10.0-13.0 位置和形状与实验条件密切相关
	Al CH—(COOH)	δ 2.0-2.6
	CH ═CH—(COOH)	δ 5.2-7.5
	ArCH—(C—COOH)	δ 7.2-8.0 对芳香烃而言,与 CH—(C—H)相比,邻位位移约+0.8,间位位移约+0.2,对位位移约+0.3
IR	COO—H st	3550 ~ 2500 cm^{-1}宽
	C ═O st	1800 ~ 1650 cm^{-1}脂肪族≈1715 cm^{-1}
		共轭≈1695 cm^{-1}
		COO^-中有两个峰:1580 和 1420 cm^{-1}
	CO—OH δ oop	≈920 cm^{-1}二聚体
MS	分子离子	脂肪族:中等,长链的较强,易于质子化芳香族:强
	碎片	$[M-17]^+$芳香酸较强
		$[M-45]^+$
		m/z 60,61 脂肪酸
		$[M-18]^+$脂肪酸
	重排	芳香酸有邻位效应

(15)羧酸酯和内酯(见表 7.15)。

表 7.15

图谱类型	官能团	特征
^{13}C-NMR	COOR	δ 165 ~ 180 与 COOH 相比位移-5 ~ -10
	Al C—(COOR)	δ 20 ~ 70
	Al C—(C—OCOR)	δ 5 ~ 50 与 C—(C—CH_3)相比位移约-6
	Al C—(OCOR)	δ 50 ~ 100 与 C—(OH)相比位移约+2 ~ +10
	(C)═C—(COOR)	δ 105 ~ 160
	C ═(C—COOR)	δ 105 ~ 160

续表 7.15

图谱类型	官能团	特征
	(C)═C—(OCOR)	δ 100 ~ 150
	C ═(C—OCOR)	δ 80 ~ 130
	Ar C—(COOR)	δ 120 ~ 150
	ArC—(OCOR)	δ 100 ~ 160
^{1}H-NMR	Al CH—(COOR)	δ 2.0 ~ 2.5　CH_3COOR≈2.0; CH_2COOR≈2.3 CHCOOR≈2.5
	Al CH—(OCOR)	δ 3.5 ~ 5.3　CH_3OCOR≈3.5 ~ 3.9 CH_2OCO≈4.0 ~ 4.5;CHOCOR≈480 ~ 5.3
	CH ═CH—(COOR)	δ 5.2 ~ 7.5 与 CH ═CH—H 相比,偕位+0.8,顺式位移+1.1,反式位移约+0.5
	C ═CH—(OCOR)	6.0 ~ 8.0 与 CH ═CH—H 相比,偕位位移+2.1,顺式位移-0.4,反式位移约-0.6
	CH ═C—(OCOR)	δ 4.5-6.0
	Ar CH—(C—COOR)	δ 7.5 ~ 8.5 对芳香烃而言,与 CH—(C—H)相比,邻位位移约+0.7,间位位移约+0.1,对位位移约+0.2
	ArCH—(C—OCOR)	δ 6.8 ~ 7.5 对芳香烃而言,与 CH—(C—H)相比,邻位位移约-0.2,间位位移约-0,对位位移约-0.1
IR	C ═O st	1745 ~ 1730 cm^{-1} 脂肪族酯强,α-卤代酸、COO—C ═C、COO—Ar 和小环内酯偏向高波数;C ═C—CO_2R 和 ArCO_2R 偏向低波数
MS	分子离子	脂肪酸:弱,易于质子化 脂肪内酯:中到弱,易于质子化 芳香酯和内酯:强
	碎片	[M-RO]$^+$酯 [M-ROCO]$^+$酯
	重排	内酯:失去接在醚碳原子上的 α-取代基,脱羧 芳香内酯有两次脱羧

(16)酰胺和内酰胺(见表 7.16)。

表 7.16

图谱	官能团	特征
^{13}C-NMR	$CONR_2$	δ 165 ~ 180
	Al C—($CONR_2$)	δ 20 ~ 70
	Al C—(C—$CONR_2$)	δ 5 ~ 50 与 C—(C—CH_3)相比位移约-6
	Al C—(NCOR)	δ 25 ~ 80 与 C—(NH)相比位移-1 ~ -2
	C=C—($CONR_2$)	δ 105 ~ 160
	Ar C—($CONR_2$)	δ 120 ~ 150
	Ar C—(NCOR)	δ 110 ~ 150
^{1}H-NMR	CONH	δ 5 ~ 10 常常是宽和很宽;只有 CH 信号可辨认时,H—N—C—H 才有偶合裂分
	Al CH—($CONR_2$)	δ 2.0 ~ 2.5
	Ar CH—(NCOR)	δ 2.7 ~ 4.8 CH_3NCOR≈2.7 ~ 3.0 CH_2NCOR≈3.1 ~ 3.5;CHNCOR≈3.8 ~ 4.8
	CH=CH—($CONR_2$)	δ 5.2 ~ 7.5 与 CH=CH—H 相比,偕位位移+1.4,顺式位移+1.0,反式位移约+0.5
	C=CH(NCOR)	δ 6.0 ~ 8.0 与 CH=CH—H 相比,偕位位移+2.1,顺式位移-0.6,反式位移约-0.7
	CH=C—(NCOR)	δ 4.5 ~ 6.0
	Ar CH—C($CONR_2$)	δ 7.5 ~ 8.5 对芳香烃而言,与 CH—(C—H)相比,邻位位移约+0.1,间位位移约+0.6,对位位移约+0.2
	Ar CH—C(NCOR)	δ 6.8 ~ 7.5 对芳香烃而言,与 CH—(C—H)相比,邻位位移约0,间位位移约0,对位位移 0 ~ -0.3
IR	N—H st	3500 ~ 3100 cm^{-1}位置和形状与缔合度相关,氢键和自由 NH 有不同的峰,NH_2总是至少有两个峰
	C=O st (酰胺)	1700 ~ 1650 cm^{-1}强,该范围适于酰胺及 δ-和更大的内酰胺,β-和 γ-内酰胺在高波数处
	N—C=O st sy(酰胺Ⅱ)	1630 ~ 1510 cm^{-1}常是强的,叔酰胺和内酰胺常常缺失
MS	分子离子	脂肪酰胺:中等,易于质子化
		芳香酰胺:强
	碎片	酰胺:羰基两侧均可裂解,接着脱羰;有大量偶数质量碎片
	重排	内酰胺:丢失胺部分;与酯相似,从酸或胺一侧丢失烯

7.2 综合解析示例

前几节介绍了有机物结构分析的一级策略,本节将通过实例分析加深对有机物结构分析方法的理解。

一般来说,现在的绝大多数有机物,不论其结构多么复杂,除非特别复杂的有机物,运用红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱和质谱,即所谓的四谱都能推断出其结构,包括立体构型。必须注意,运用四谱推断有机物结构,质谱和核磁共振谱处于主导地位。前者确定有机物分子式,后者确证有机物结构,而紫外光谱和红外光谱及拉曼光谱事实上成为质谱和核磁共振谱推断结构的辅助或印证手段。

例 7.1　某未知物的 95% 乙醇溶液在 245 nm 有最大吸收(lgε2.8)。该未知物纯品的质谱显示,分子离子峰的质荷比为 130,参照元素分析,分子式应为 $C_6H_{10}O_3$。试由质谱(图 7.1)、红外光谱(用不含水的纯液体测得)(图 7.2)及核磁共振氢谱(图 7.3),推断其分子结构式。

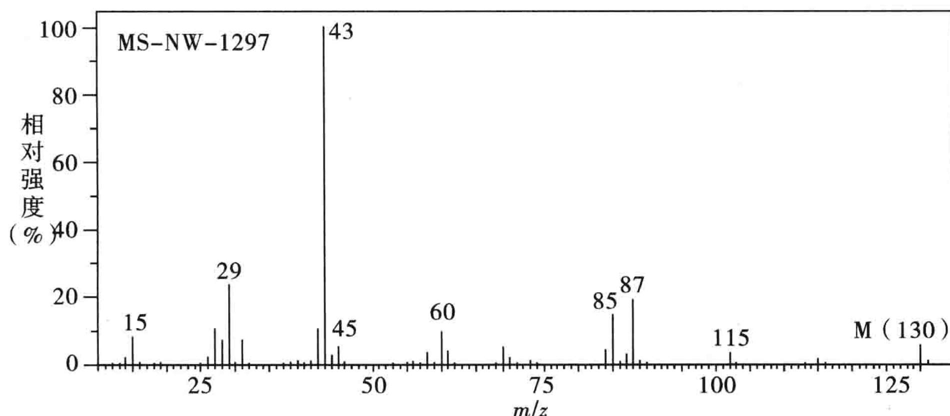


图 7.1　例 7.1 化合物 MS 图

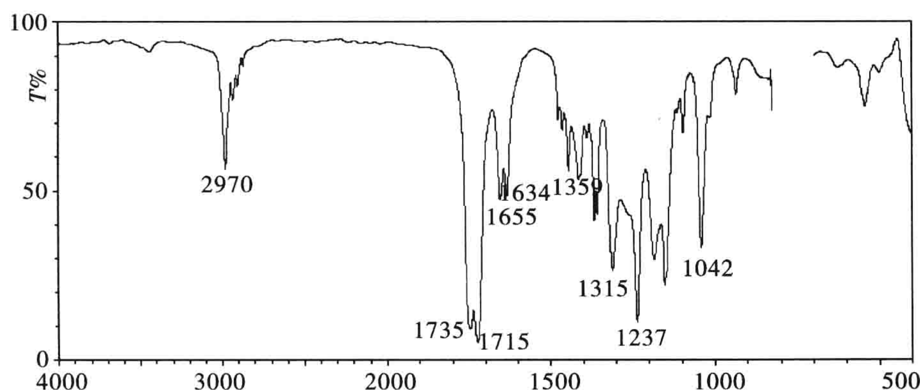


图 7.2　例 7.1 化合物 IR 图

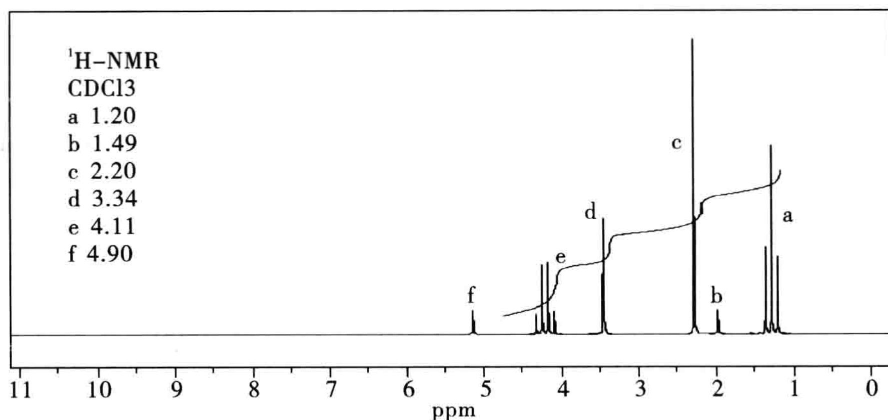


图 7.3　例 7.1 化合物^{1}H-NMR 图

解析：

1. 计算不饱和度 $U=(2+2\times6-10)/2=2$，具有两个双键或一个三键。

2. 质谱　无苯环特征离子 m/z 77、65、51 及 39，不可能是芳香族化合物。m/z 85 与 87，峰强类似，但未知物不含溴，不可能是同位素峰。

3. 红外光谱

(1) 特征区第一强峰 ~1720 cm^{-1} 双峰（1735、1715），说明未知物含有两个羰基。查羰基相关峰，确定羰基的类型。按羰基峰的数值 1735 cm^{-1}，可能是指羰基峰；1715 cm^{-1} 可能是酮、醛或酸的羰基峰，但无醛基氢峰，虽然 ~3600 cm^{-1} 有弱吸收峰，不可能是羧酸的羟基峰，因此不可能是醛或酸。

根据以上理由，未知物可能含有酯基（1735 cm^{-1}）与酮基（1 715 cm^{-1}）两个羰基。查酯基的相关峰，未知物的 IR 光谱上可以找到：1237 cm^{-1}（ν_{c-o-c}）。而酮羰基在中红外吸收光谱上无相关峰。

(2) 特征区第二强峰 1359 cm^{-1} 及相关峰 2970 cm^{-1} 分别是甲基的 δs 及 ν_{as}。1420 cm^{-1} 及 2970 cm^{-1} 峰分别是亚甲基的 δ 和 ν_s 峰。说明未知物可能具有 CH_3—CH_2—基团。由分子式减去羰基与酯基：$C_6H_{10}O_3-C_2O_3=C_4H_{10}$，说明含有两个甲基和亚甲基。进一步证明 CH_3 与 CH_2 基团的存在及连接方式，可用 NMR 提供的信息。

(3) 由于未知物中不含水，而其在 IR 光谱的 ~3600、1315 及 ~1150 cm^{-1} 处有醇羟基的 ν_{OH}、β_{OH} 及 ν_{C-O} 峰，根据峰位，可能是叔醇基。未知物只有三个氧，因此只可能是酮醇异构产生的叔醇基。由于酮醇异构产生的醇的含量较少，因此叔醇的峰较弱。为了证明酮醇异构现象的存在，还要查看是否有酮醇异构时的烯基峰。由 IR 光谱上可以看到在 ~1640 cm^{-1} 处出现烯基峰。



4. 核磁共振氢谱

δ 2.20 为孤立甲基氢的共振峰，其积分高度相当于 3 个氢。以此推算，δ 1.20、δ 3.34

及 δ 4.11 分别相当于3、2及2个氢。

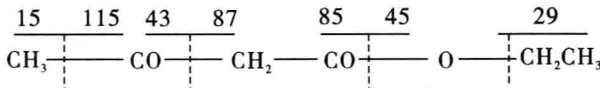
根据偶合情况，可知未知物具有一个乙基（$—CH_2—CH_3$，A_2X_3 系统），一个孤立的 $CH_3—$ 及一个孤立的 $—CH_2—$。根据乙基中的 $—CH_2—$ 化学位移很高，可知其与氧相连。孤立的 $—CH_2—$ 的化学位移也较高，但低于乙基中 $—CH_2—$ 的化学位移，只能是与两个 —CO— 相连。δ 4.90 的小峰是酮醇异构时的烯氢；δ 1.94 的小峰是酮醇异构时与双键相邻的甲基。

因此，未知物的结构式可能是乙酰乙酸乙酯（$CH_3COCH_2COOCH_2CH_3$）。

5. 验证

（1）不饱和度　乙酰乙酸乙酯的不饱和度是2，合理。

（2）质谱



乙酰乙酸乙酯断裂的碎片离子峰在质谱上都可以找到。证明化学结构式合理。因为化学结构简单，无需再查标准光谱核对。

6. 峰归属小结

（1）IR σ max（cm^{-1}）：~3400（酮醇异构体时的羟基 ν_{OH} 峰，很弱），2970（甲基 ν_{as}）、2930（亚甲基 ν_{as}）、1735（酯 $\nu_{C=O}$）、1715（酮 $\nu_{C=O}$）、1640（酮醇异构时的烯氢 $\nu_{C=C}$ 峰，弱）、1420（δ_{CH_2}）、1365（$CH_3\delta_s$）、1315（β_{OH}）、1250（ν_{C-O-C}）、1150（ν_{C-O}）、1040（ν_{C-O-C}）。

（2）^1H-NMR δ（ppm）：4.90（酮醇异构的═CH，弱）、4.11（2H，q，$O—CH_2—CH_3$）、3.34（2H，s，$CO—CH_2—CO$）、2.20（3H，s，$—CO—CH_3$）、1.94（酮醇异构的 $CH_3—C$ ═）、1.22（3H，t，$—CH_2—CH_3$）。

例7.2　某未知物由质谱测得分子离子峰的质荷比为179，由同位素峰强比求得分子式为 $C_{10}H_{13}NO_2$。测得的谱图如图7.4、图7.5和图7.6所示。试推断未知物的分子结构式。

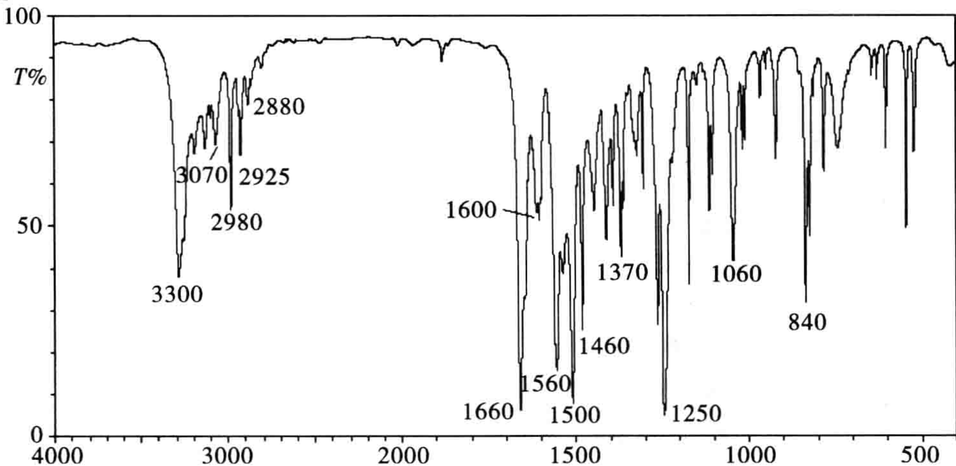


图7.4　例7.2化合物IR图

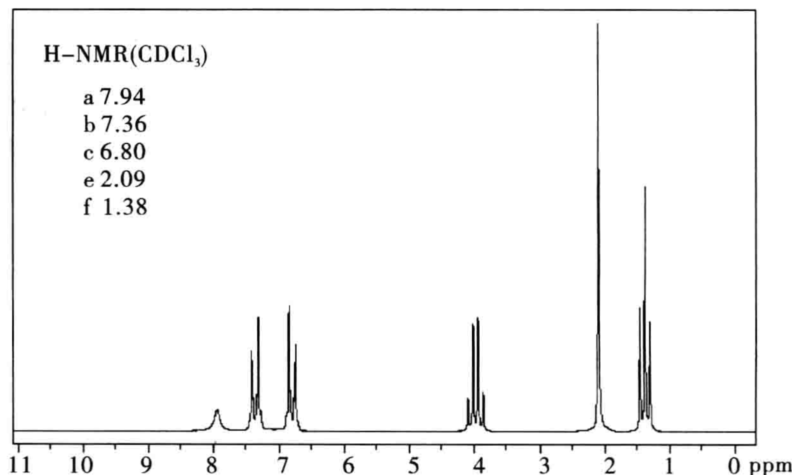


图 7.5 例 7.2 化合物[1]H-NMR 图

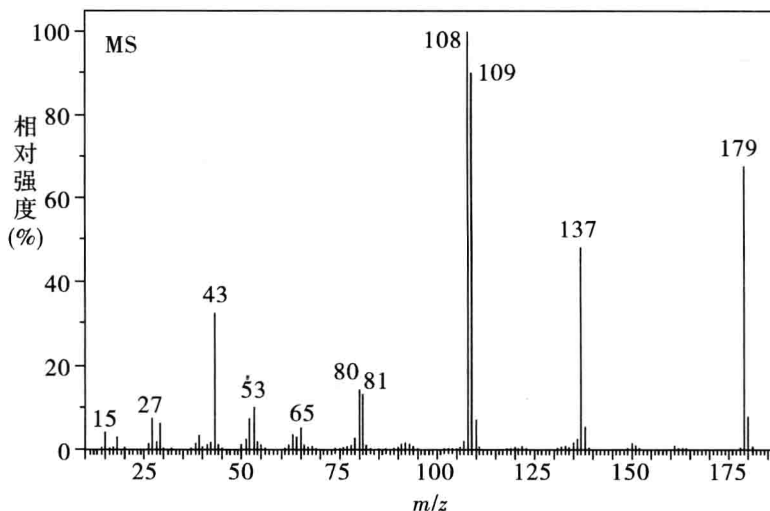


图 7.6 例 7.2 化合物 MS 图

解析:1. 计算不饱和度 $U=(2+2\times10+1-13)/2=5$。可能具有一个苯环和一个双键。由质谱图上的 m/z 65 离子峰,也说明未知物可能具有苯环。

2. 红外吸收光谱图(图 7.4)

(1)特征区第一强峰 1660 cm^{-1},肯定是羰基峰。但频率低,而且已知分子中含氮,因此是酰氨基中的羰基的可能性大。

查看酰胺的主要相关峰:3300 cm^{-1} 的强吸收峰(单峰)是亚酰氨基的 ν_{NH} 峰,1560 cm^{-1}是亚酰氨基的 β_{NH}峰。证明未知物具有—CONH—基团。

(2)特征区第二强峰 1250 cm^{-1} 为芳醚的特征峰($\nu_{as\ Ph-O-C-}$)。相关峰:1060 cm^{-1}($\nu_{s\ Ph-O-C}$)。

(3)特征区第三强峰 1500 cm^{-1} 为苯环的骨架振动特征峰。相关峰:1600(骨架振

动)、840(对双取代 γ_{PhH})及 3070 cm^{-1}(ν_{PhH})。证明有苯环存在。

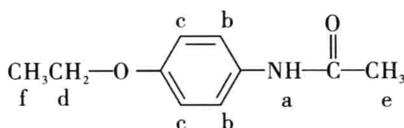
(4)2980、2925、1460 及 1370 cm^{-1}是—CH_3与—CH_2的特征峰。

3. 核磁共振氢谱(图 7.5)

(1)氢分布:以孤立甲基(δ 2.20)的积分高度算出 6 种质子的氢分布为 1∶2∶2∶2∶3∶3。

(2)质子类型:δ 9.98(钝峰,—NH—CO—),δ 7.42 与 δ 6.80 为对双取代苯环上 4 个氢(2,6 位两个氢的 δ 一致,但与其他氢偶合时偶合常数不等;3,5 的情况与 2,6 氢的情况相同),因此这 4 个氢构成对位双取代的 AA′BB′高级偶合系统。用质子核磁共振谱,根据峰形,一般即可确认对位双取代,无需再参考碳谱。δ 3.92(2H,q)与 δ 1.30(3H,t)是乙基构成的 A_2B_3一级偶合系统。δ 2.20(1H,s)是与羰基相连的孤立甲基。

根据上述解析,未知物可能是 N-(4-乙氧苯基)乙酰胺($CH_3CH_2O—C_6H_4—NHCOCH_3$),非那西丁。



4. 验证

(1)不饱和度吻合。

(2)质谱:m/z 137 碎片离子($CH_3CH_2O—C_6H_4—NH_{2+}$),m/z 43 是 N-(4-乙氧苯基)乙酰胺重排离子特征峰。m/z 109 是重排离子 $NH_2—C_6H_4—OH^+$,m/z 43 是CH_3CO^+。N-(4-乙氧苯基)乙酰胺的特征碎片峰在图 7.6 上都可找到。

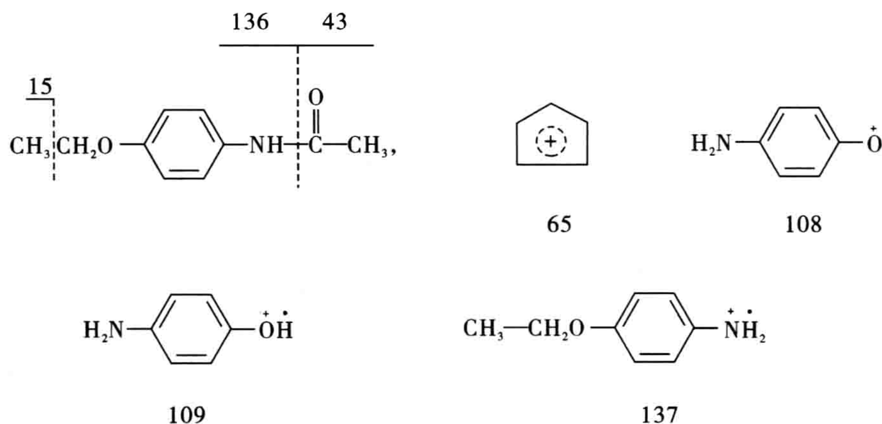
(3)查阅 Sadtler 标准光谱:未知物的 IR 与 4849K;NMR 与 10213M 完全一致。证明未知物是对 N-(4-乙氧苯基)乙酰胺。

5. 峰归属小结

(1)IR(cm^{-1}):3300(ν_{NH}),3070($\nu_{\phi H}$)、2980(CH_3 的 ν_{as})、2925(CH_2 的 ν_{as})、2880(CH_3的 ν_s)、1660(酯 $\nu_{C=O}$)、1600 与 1500(苯环骨架振动)、1560(β_{NH})、1460(CH_3 的 δ_{as}、δ_{CH_2})、1370(CH_3的 δ_s)、1250($\nu_{as\ Ph-O-C-}$)、1060($\nu_{s\ Ph-O-C}$)、840(对双取代的 γ_{PhH})。

(2)^{1}H-NMR δ(ppm):9.98(1H,—NH—CO—),7.42(2H,苯环上与酰氨基相邻的 2,6 位氢,AA′)、6.80(2H,苯环上与氧相邻的 3,5 位氢,BB′)、3.92(2H,q,$CH_3—CH_2—O—$)、2.00(3H,s,$CH_3—O—$)、1.30(3H,t,$CH_3—CH_2—O—$,X_3)。

(3)MS:m/z 179(M^+)、137(重排离子 $CH_3CH_2O—C_6H_4—NH_{2+}$)、109(重排离子 $H_2N—C_6H_4—OH^+$)、108($H_2N—C_6H_4—O^+$)、65(C_5H_{5+},苯环特征离子)、43(CH_3CO^+或 $CH_2CH=N^+H_2$)。



例 7.3　根据下列未知物的光谱图 7.7、图 7.8、图 7.9，试确定其分子结构式。

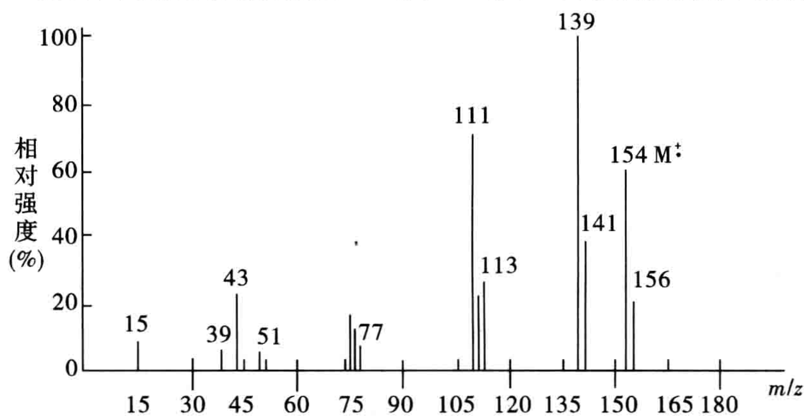


图 7.7　例 7.3 化合物 MS 图

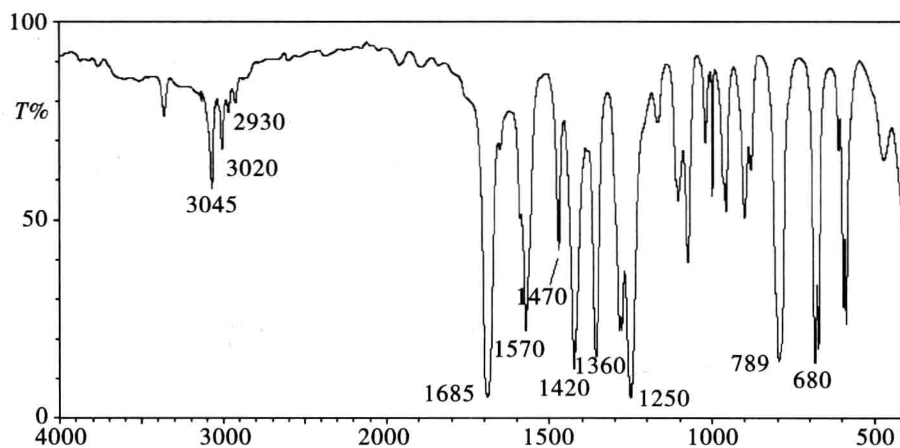


图 7.8　例 7.3 化合物 IR 图

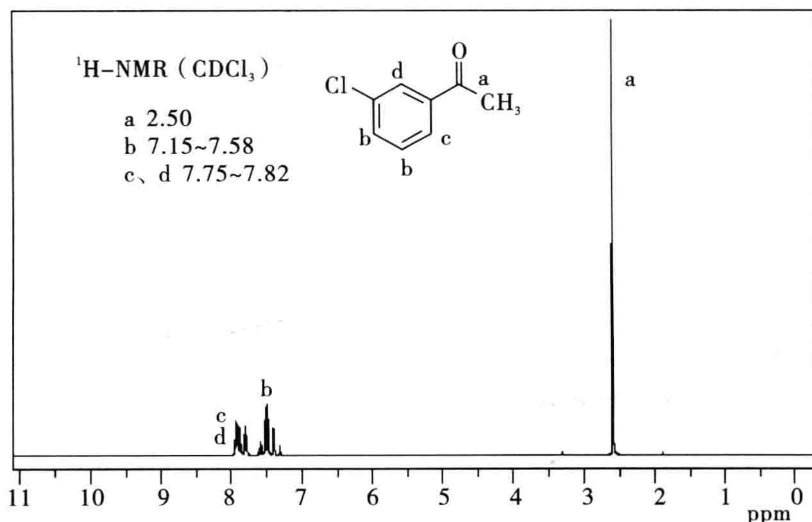


图 7.9　例 7.3 化合物^{1}H-NMR 图

解析:此分子式未知,简单化合物可由综合光谱解析确定分子式。

1. 由质谱(图 7.7)确定未知物类别　质谱 m/z 154 为分子离子峰(M)。m/z 156 为同位素 M+2 峰。由于峰高 M:(M+2)= 3:1;基峰 m/z 139 与 141(基峰的同位素 M+2 峰)的峰高比也是 3:1。因此,可以肯定未知物的分子式中含有 1 个氯。m/z 39、51 及 77 是苯环特征碎片峰,m/z 43 为乙酰基($CH_3C{=}O^+$)的特征峰。说明未知物可能是含氯和苯环的酮类化合物。

根据上述理由,由 154 中减去 35(Cl)、96(8 个 C)及 16(O),余 7(H)。因此,未知物的分子式可能是 C_8H_7OCl,$U=(2+2\times8-8)/2=5$。

2. 红外吸收光谱图(图 7.8)

(1)特征区第一强峰 1685 cm^{-1} 为酮羰基吸收峰,由于其波数低于正常羰基(1715 cm^{-1}),说明该羰基与相邻基团共轭。

(2)根据 MS 提供的线索,证明苯环的存在。3045 cm^{-1} 与 3020 cm^{-1} 是苯环上氢的伸缩振动峰,1570 cm^{-1} 与 1470 cm^{-1} 为苯环骨架伸缩振动峰,798 cm^{-1} 与 680 cm^{-1} 为双取代特征峰。证明未知物具有间双取代苯的基团。

(3)特征区第二强峰 1250 cm^{-1} 为芳香氯的伸缩振动峰。

根据 IR 提供的信息,未知物可能是 m-氯苯乙酮,但尚需由 NMR 证明。

3. 核磁共振氢谱(图 7.9)

具有 δ 2.50 及 δ 7.15 ~ 7.82 二组氢。δ 2.50 为孤立甲基,化学位移较大(并参考 MS 的信息)是乙酰基(CH_3C—O)中的甲基峰。δ 7.15 ~ 7.82 为苯环氢的共振峰,根据其峰形,应是间双取代的 ABC_2 高级偶合的系统(c,d 峰重叠)。

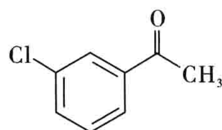
根据 IR、NMR 及 MS 的综合解析,未知物可能是 m-氯苯乙酮。

4. 验证

(1)不饱和度为 5,与由质谱推算的结果一致。

(2)m-氯苯乙酮的碎片离子在 MS 上,都可以找到。

(3)未知物的红外吸收光谱与 Sadtler 标准红外光谱 26292K 完全一致;未知物的核磁共振氢谱与 Sadtler 标准核磁共振氢谱 15171M 完全一致。证明未知物是 m-氯苯乙酮。



例 7.4 给出未知物的标准图谱图 7.10、图 7.11、图 7.12、图 7.13、图 7.14、图 7.15、图 7.16、图 7.17,试推断出该未知物的结构。

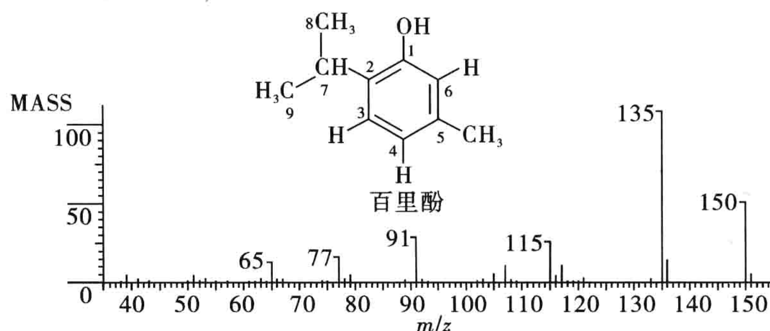


图 7.10 例 7.4 化合物 MS 图

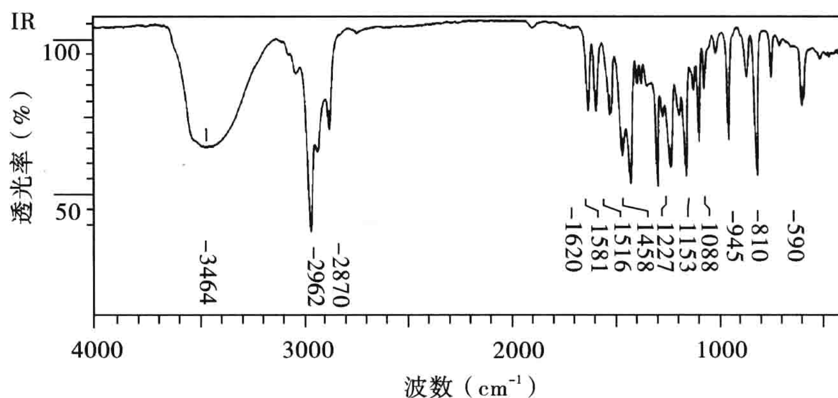


图 7.11 例 7.4 化合物 IR 图

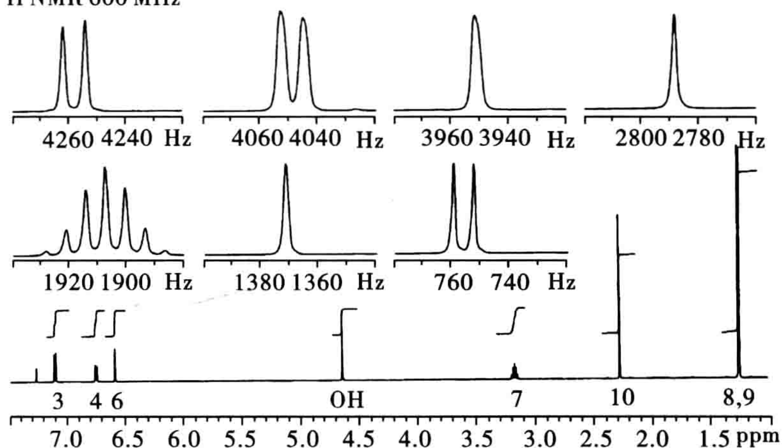


图 7.12　例 7.4 化合物 ^{1}H-NMR(600 Hz)图

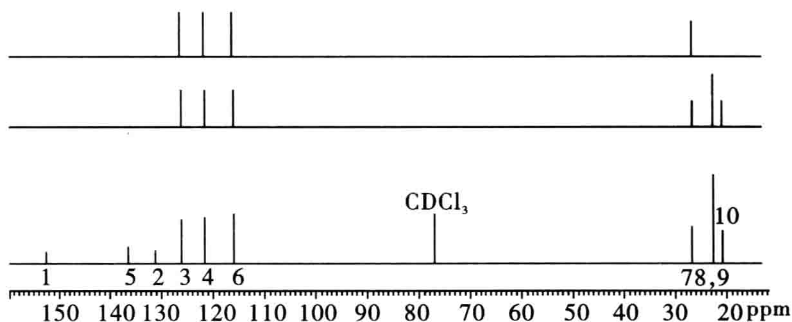


图 7.13　例 7.4 化合物 ^{13}C/DEPT 图

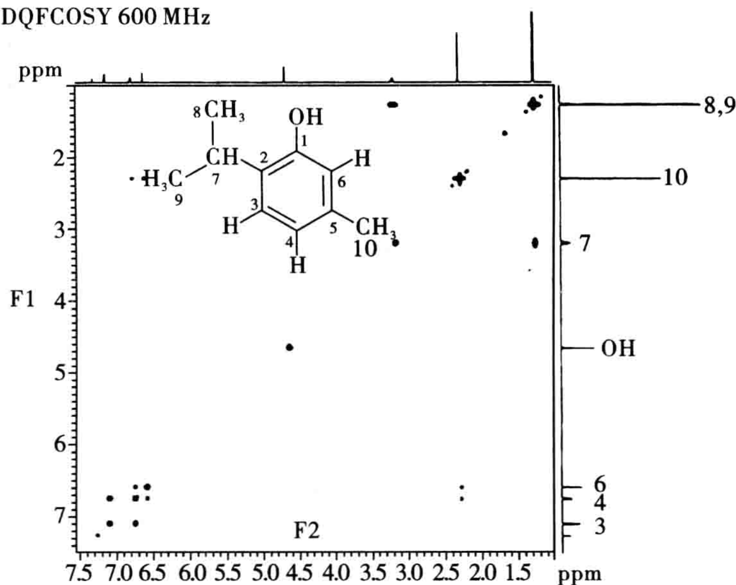


图 7.14　例 7.4 化合物 DQFCOSY(600 Hz)图

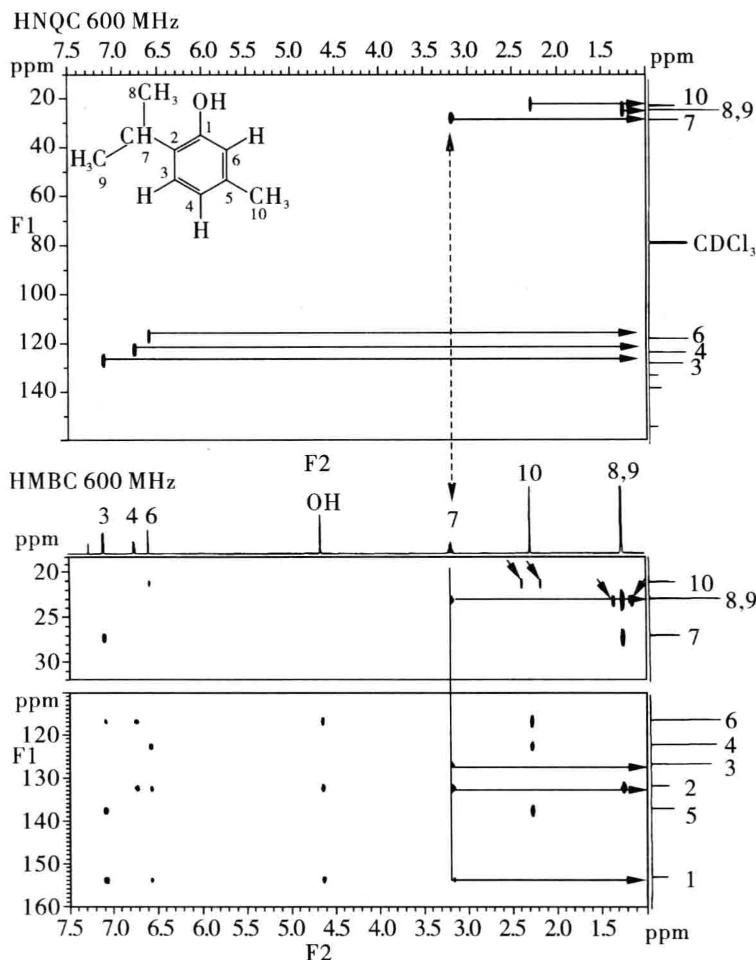


图 7.15　例 7.4 化合物 HMQC 和 HMBC 图

解析：1. 由质谱数据求算未知物的分子式。由质谱图 7.10 中 m/z 150 的中等强度的峰，它会合理地丢失一个 CH_3 基团产生 m/z 135 的基峰。分子离子峰的同位素峰比例表明不存在 S、Cl 或者 Br，暂时假设偶数的分子离子峰表明不存在 N。因此，分子式可以限制在下列的可能性中：$C_6H_{14}O_4$、$C_8H_6O_3$、$C_9H_{10}O_2$ 或 $C_{10}H_{14}O$。

2. IR 光谱图 7.11 最显著的特点就是在 3464 cm^{-1} 处有很强的 OH 峰。从 ^1H 和 ^{13}CNMR 谱的芳香区域可以判断，在 1600 ~ 600 波数之间的强的 IR 峰意味着芳香性，m/z 77 和 91 处的离子证实了我们的推论确实存在酚的可能性。

3. 在 ^1H – NMR 谱图 7.12 中有 7 种不同种类的质子，从左到右的比例分别为 1∶1∶1∶1∶1∶3∶6，因此总共有十四个质子。在 δ 1.25 处的六个质子的两重峰很可能代表异丙基中两个相等的 CH_3 基团；在 δ 3.2 处的一个质子的七重峰为异丙基中相应的次亚甲基基团。

4. ^{13}C 谱图 7.13 有九个峰，但是其中的一个（23ppm 处）强度异常的高，由于在 HMQC 中它与六个质子的两重峰相关，我们可以推断有两个重合的 CH_3 基团，因此总共

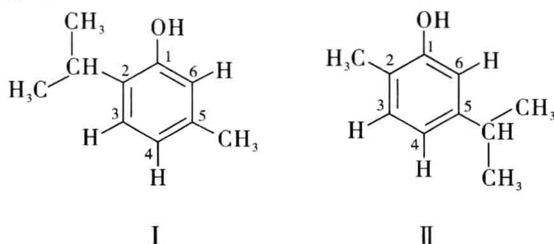
有 10 个碳原子。^{13}C/DEPT 谱从左到右分别为：C、C、C、CH、CH、CH、CH、CH_3（×2）、CH_3，其中还要再加入一个 OH 基团，再加上相对分子质量 150 这个信息，最合理的分子式为 $C_{10}H_{14}O$，氢的不饱和度为 4。这个不饱和度说明了存在苯环，即三个双键一个环。另外，^{13}CNMR 谱也是由一个芳香区域和一个脂肪族区域所组成的。

在芳香区域里，三个弱的峰代表了三个季碳原子，三个更强的峰代表了连着氢的碳原子。在 δ 153 处受最大去屏蔽作用的弱峰代表连有 OH 基团的碳原子。

氢谱中的脂肪族区域（从左到右）分别为一个质子的七重峰（即 CH），三个质子的单峰（即 CH_3）和一个六个质子的双峰。双峰是由于他有两个相同的 CH_3 基团与一个 CH 相偶合——因此为异丙基取代基。在脂肪族区域里的取代基一定是甲基和异丙基。

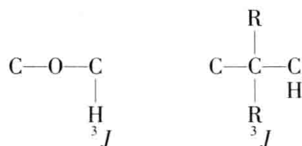
5. 依据三个环上质子的化学位移和偶合常数间接地进行分配烷基取代基和 OH。δ 6.6处的峰是一个变宽的单峰，因此说明只在间位上有一个氢，但是偶合常数太小而没有显示。此外由于谱图显示 OH 取代基的邻位只有一个质子，所以，其另一个邻位一定连有甲基或者异丙基。

δ 7.1 处有一个尖的双重峰，其偶合常数大约是 8 Hz，这代表了芳环质子的邻位偶合。δ 6.75 处的双峰在 OH 基团的对位，偶合是由间位和很弱的对位所产生。因此，化合物的结构有 Ⅰ 和 Ⅱ 两种选择：



6. 从 COSY 谱图 7.14 中也证实了前面的发现，并且显示甲基取代基的质子与 H-4 和 H-6 远程偶合（^4J）。可能是由于 CH 吸收峰高度裂分产生了一个非常扩散（不可见）的交叉峰。说明异丙基 CH 上的质子并没有显示对 H-3 的远程偶合，H-4 和 H-3 之间存在邻位偶合（^3J），芳环质子的 H-6 和 H-4 之间存在间位偶合（^4J）。CH_3 与H-4和 H-6 之间也存在远程偶合，但在氢谱中没有分辨开。因此，其结构为百里酚（结构 Ⅰ）。

7. 从 HMQC 图 7.15 显示了$^1J_{CH}$偶合。从图谱数据中能够确认了 C-6、C-4、C-3 的排列。通过 HMBC 谱图 7.16 孤立质子自旋体系间的相关性研究——通过诸如 O、N、S 和季碳这样的"绝缘"原子进行桥接。比如，在不大的分子中，$^2J_{CH}$ 和 $^3J_{CH}$ 的偶合数目也很明显。



通过 HMBC 谱中异丙基 CH 的七重峰以及麝香草酚结构中 C-8，9（^2J）、C-2（^2J）、C-3（^3J）和 C-1（^2J）与 CH 中质子相关联所形成的四个交叉峰来进行确认。在 HMBC 谱中，C-6（^3J）、C-4（^3J）和 C-5（^2J）与甲基取代基相关联。六个异丙基的甲基质子与 C-7

(^2J)和 C-2(^3J)相关联。H-8 对 C-9(^3J)和 H-9 对 C-8(^3J)的关联也存在。

例 7.5　给出未知物的标准图谱图 7.16、图 7.17、图 7.18、图 7.19、图 7.20、图 7.21、图 7.22、图 7.23，试推断出该未知物的结构。

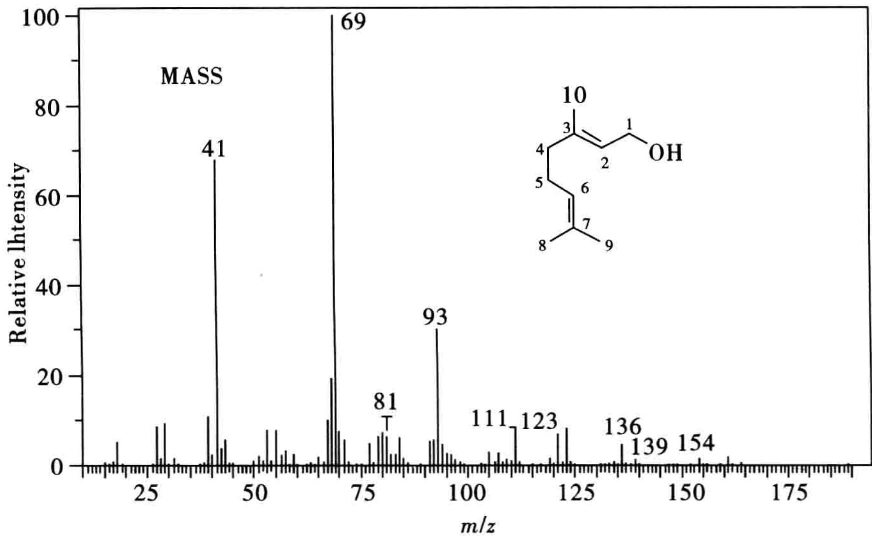


图 7.16　例 7.5 化合物 MS 图

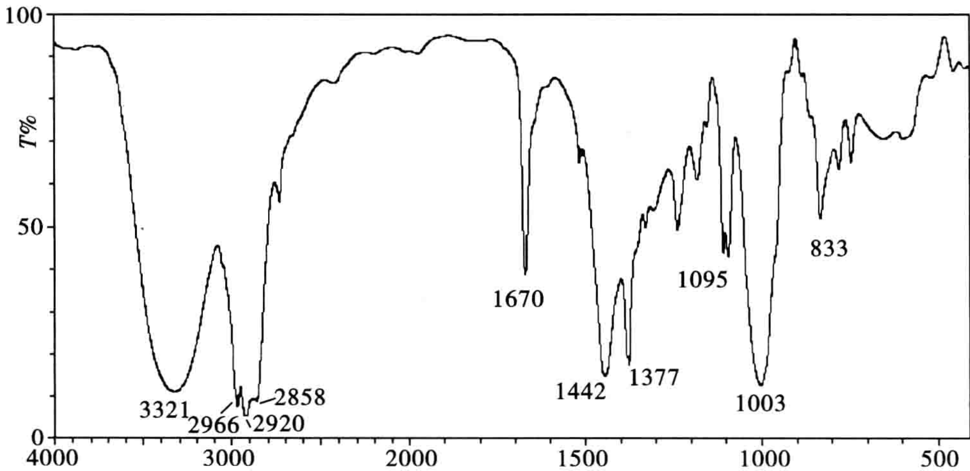


图 7.17　例 7.5 化合物 IR 图

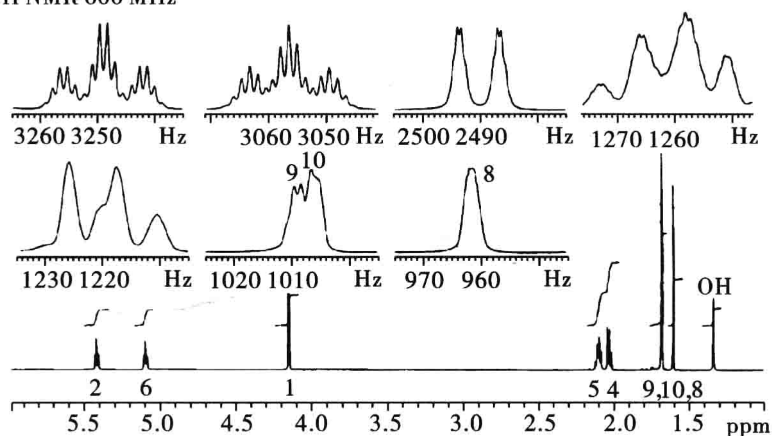


图 7.18 例 7.5 化合物¹H NMR 图

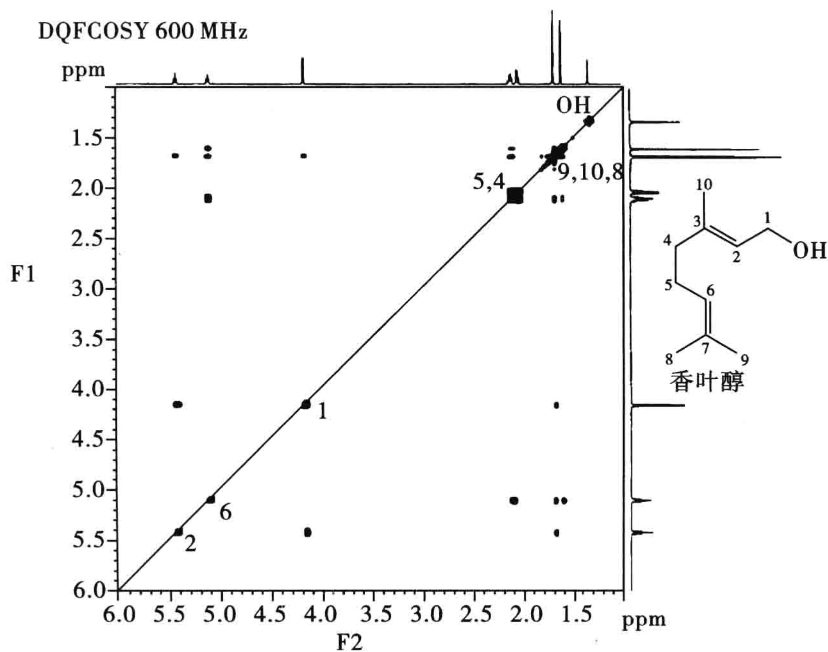


图 7.19 例 7.5 化合物 DQFCOSY 图

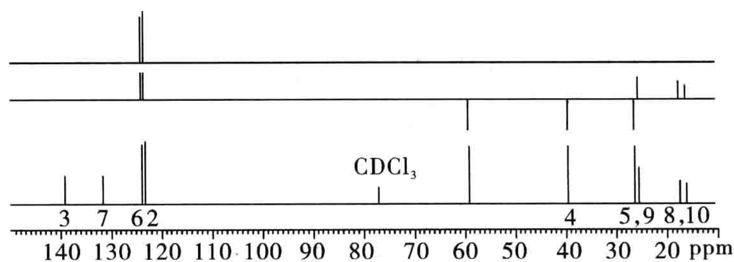


图 7.20 例 7.5 化合物^{13}C/DEPT 图

HMQC 600 MHz

图 7.21 例 7.5 化合物 HMQC 图

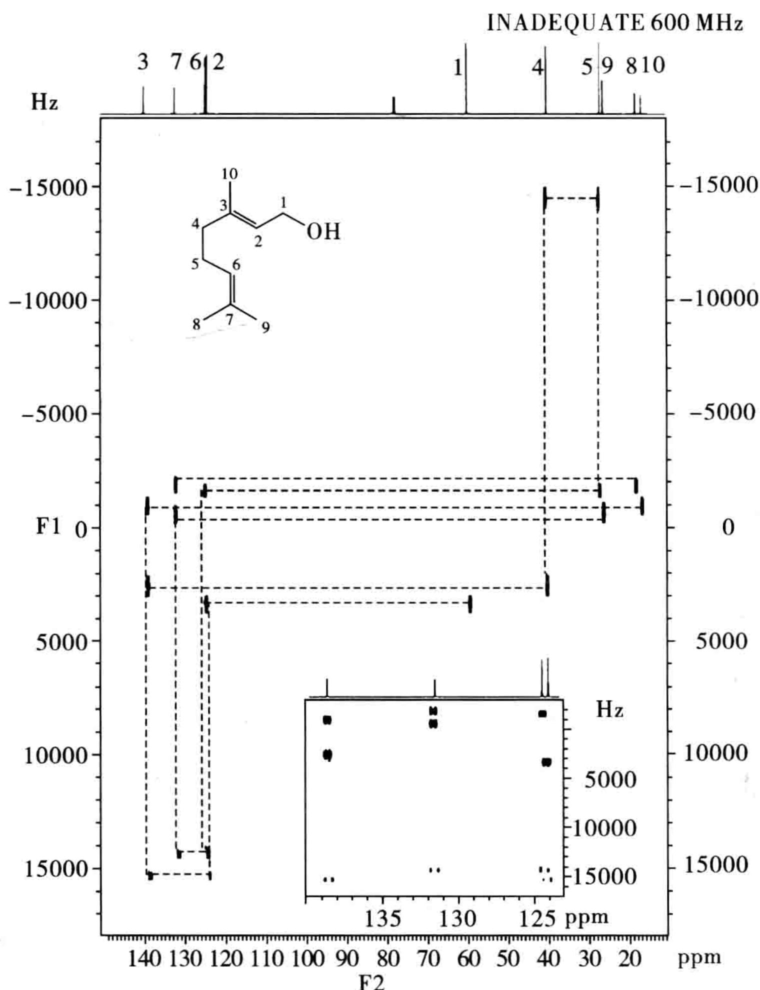


图 7.22　例 7.5 化合物 INADEQUATE 图

解析:1. 通过质谱图 7.16 可知,*m/z* 为 154 的峰虽然很小(灰色区域被乘以了 10),但很可能为分子离子峰。在 *m/z* 为 139 处的峰也很小,它是由脱落甲基而产生的。在 *m/z* 为 136 处的 M-18 峰,并且马上可以在非常干净的红外谱图 7.17 中 3321 cm^{-1} 处发现非常强而且宽的 OH 峰得到确认;在 1003 cm^{-1} 处的非常强的波段很可能为 C—O 拉伸。是醇还是酚?是不是芳香物?

非常弱的分子离子峰且水分子的失去暗示着是醇而不是酚,这时可以认为基峰(*m/z* 为 69)代表 $C_5H_9^+$ 片断,并且很可能是直接由分子离子峰经过非常有利生成该片段的机理生成的。可以推测,最初的分子很可能含有至少一个双键。

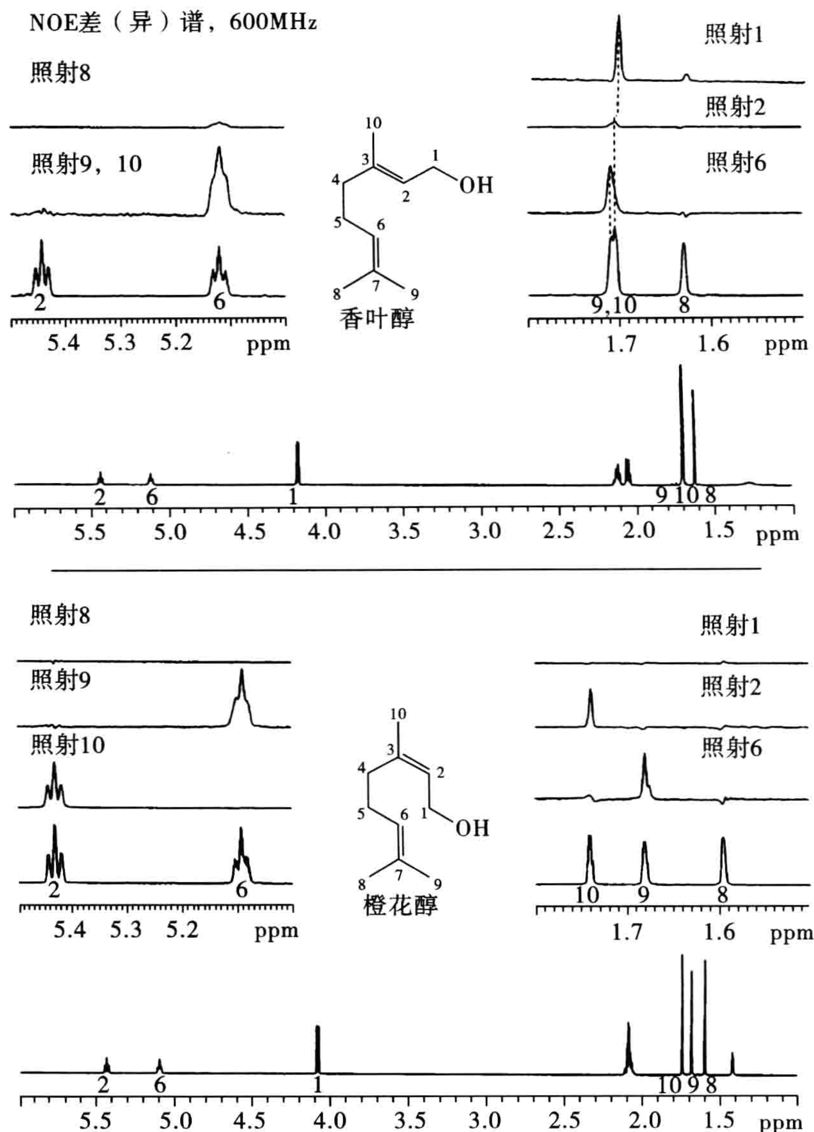


图 7.23 例 7.5 化合物 NOE 差(异)谱图

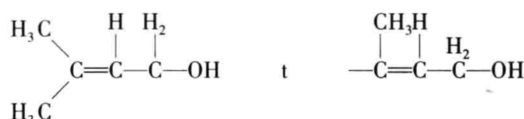
2. 从图 7.20 中的 ^{13}C/DEPT 谱表明有 10 个不同的碳原子和 17 个氢原子，从左到右为：C、C、CH、CH、CH_2、CH_2、CH_2、CH_3、CH_3、CH_3。前四个非常像烯碳。如果加上羟基氢，则假设分子式为：$C_{10}H_{18}O$，这与分子离子相同 m/z 为 154。氢的不饱和度为 2，这允许有两个双键，应有四个烯碳原子。

利用大量的一维核磁共振谱信息就可以解析总体结构。然后再研究更新颖的二维核磁共振谱的应用。通过简单的 ^1H 和 ^{13}C 核磁共振谱图是不可能证明分子立体化学结构的。

3. 从 ^1H 核磁共振谱开始，积分从左到右为：1 ∶ 1 ∶ 2 ∶ 2 ∶ 2 ∶ 6 ∶ 3 ∶ 1，证明了分子式中有 18 个氢原子，它们依次是：（CH、CH，烯氢）；（CH_2，被 OH 去屏蔽）；CH_2、CH_2、

CH_3、CH_3(几乎重叠);CH_3、OH。再看看^{13}C/DEPT,有两个碳原子未与任何氢原子相连。^{13}C/DEPT还表明有三个不同的CH_3基团,H-9和H-10即使在600 MHz氢谱中仍然能很明显看出是重叠的。但是,把它们放大展开来看并没有完全重叠,而是由于远程偶合而部分地重叠。

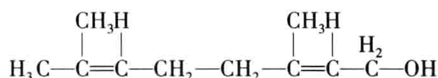
在氢谱中的δ 4.15处对应的碳为亚甲基基团(在^{13}C/DEPT中),而且是双峰(H-10的远程偶合)。由于在结构中唯一的次甲基为烯碳(也是在^{13}C/DEPT中),因此这个化合物必定为烯丙基醇。三个甲基不同程度地被去屏蔽,而且没有邻近的偶合,我们得把它们放在烯碳上。有两种可能的烯醇结构可以考虑:



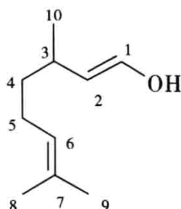
左面的结构已经是一个完全的分子,没有开放的原子键。因此,它作为醇"片断"而被排除在外。右面的结构是有些可能。



还有一个双键,两个没有邻近偶合的甲基(即它们是偕偶的),还有一个烯次甲基,我们可以构建另一个"片断",如上面的左式所示。现在已经有两个片断,还有两个检测出来但还没有用到过的碎片亚甲基,将亚甲基插入两个片断之间,可得到下面的结构:



这是一个双不饱和萜烯醇。从下图很容易知道是一般萜烯的立体化学(并且更加明显):



这个结构没有手性中心,纸平面就是对称面。因此,每一个亚甲基质子可以互换(对映异位的)。H-4质子与H-5质子偶合而显示了一个变形的三重峰,H-5质子与H-4和H-6质子有着少许不同的偶合常数,显示一个变形的四重峰。H-4与H-5之间小的$\Delta\nu/J$比也造成了峰形扭曲。H-8和H-9甲基在对称平面内,因此不能互相交换。

4. 从二维图谱中筛选大量信息。注意IR中醇官能团的存在,并用^{13}C/DEPT谱和^{1}H核磁共振谱加以验证。如果有两个质子与同一^{13}C峰关联,并且有不同的化学位移,这种非对映质子的证据可以通过HMQC(图7.21)获得,而不需要其他任何信息。这里没有这样的非对映关联存在。

5. 把COSY谱(图7.19)沿着对角线上的峰编号。COSY数据很好的一个切入点是δ 4.15处的亚甲基(H-1)(如果你需要确认是否为亚甲基,可以从HMQC和^{13}C/DEPT中

得到确认)。δ 5.41 处的烯次甲基(H-2)的相邻偶合关联以及 δ 1.68 处的甲基(H-10)的远程偶合关联也很明显。在 δ 5.41 处的质子多重峰与 δ 123 处的碳共振在 HMQC 中相互关联;这个信息反馈到^{13}C/DEPT 中,我们发现在 δ 123 处的碳共振为次甲基。同样,在 δ 1.68 处的质子吸收与甲基碳原子在 HMQC 中相互关联。

我们可以继续通过与 COSY 的相关性来定位 H-4,因为甲基 H-10 对在 δ 2.11 处的次甲基 H-4 有很弱的远程偶合。对 H-4 唯一的其他关联为H-5,这个关联很难识别,因为相关峰几乎就在对角线上。H-5 次甲基在 δ 2.03 处显示了与H-6(另外一个烯次甲基)的关联。H-6 有两个对 H-8 和 H-9 的其他关联,它们都是远程的。当然,OH 中的质子由于快速转换没有相关峰。

已经定位了所有质子,但是还不能区分 H-8 和 H-9 的甲基。由于知道所有质子的定位,所以通过 HMQC 将质子定位转化成^{13}C 的定位是比较容易的。季碳 C-3 和 C-7 没有连接质子,在 HMQC 上也没有关联。HMBC 谱可以用来关联季碳原子,我们使用碳的相关性替代。

6. INADEQUATE 谱(图 7.22)描绘了与相邻^{13}C 原子之间的相关性。图中已经为关联的碳原子之间或当中加上了线来显示相关性。考虑三个甲基碳 C-8,C-9 和C-10。我们注意到 C-10 与 C-3 相连,而 C-8 和 C-9 则都与一个烯碳(C-7)相连,这个相关性确认了我们对 C-10 的定位。但是,我们还是不能区分 C-8 和 C-9。这些位移确认在下面阐述。如果我们继续从 C-3 开始,我们还可以看到两个相关性,一个是烯碳(C-2)(见图 7.22 中小图),另一个为脂肪碳(C-4)。

7. C- 2、C-3 双键的立体结构,还有 C-8、C-9 甲基的确认。NOE 差异光谱(图 7.23)已经在前面描述过了。作为一维实验,它显示了^{1}H-^{1}H 的空间相关,这是由核的 Overhauser 效应产生的。这个“差异”谱图通过从 NOE 谱中减去一个标准的^{1}H 谱而获得,仅留下增强的峰。

如何区分双键是三取代的(E)双键还是相应的(Z)双键? 区分 H-8 和 H-9 也比较难。为区分双键的种类,我们分别考察了C-2双键的(E)异构体(香叶醇)和(Z)异构体(橙花醇)。

NOE 差异谱中上半部分给出了香叶醇的^{1}H 核磁共振谱以及来自于关键质子组照射的 NOE 差异谱,下半部给出橙花醇(香叶醇的几何异构体)的^{1}H 核磁共振谱,还有来自于关键质子组照射的 NOE 差异谱。在香叶醇中,对烯次甲基 H-2 的照射显示没有对 H-10 甲基的 NOE 增强;对应的对 H-10 甲基的照射也没有显示对 H-2 次甲基的 NOE 增强。得出结论:这两个基团在双键的两侧,说明香叶醇为(E)双键。对烯丙基次甲基 H-1 的照射以及伴随的 H-10 甲基的 NOE 增强证明了它们的位置在双键的同侧。由于在质子谱中,甲基 H-9 和 H-10 重叠,它们被同时照射,因此可看到了一个烯次甲基H-6 的 NOE 增强。请核对对次甲基 H-6 的照射结果。

对烯 H-2 的照射确实导致了甲基 H-10 的 NOE 增强,我们得出结论橙花醇具有(Z)双键。

现在回过头看看,我们可以推断出在 m/z 为 69 处的峰(基峰)通常为石蜡上烯丙基断裂的结果。通常,依赖这种断裂来确定双键的位置有不确定性,但是在香叶醇中,C-4

和 C-5 间的烯丙基双键的断裂产生了稳定的片断：*m/z* 69。类似的 β -月桂烯烯丙基断裂成为 *m/z* 69 和 67 两个片断。

例 7.6　给出未知物的标准图谱图 7.24、图 7.25、图 7.26、图 7.27、图 7.28、图 7.29、图 7.30，试推断出该未知物的结构。

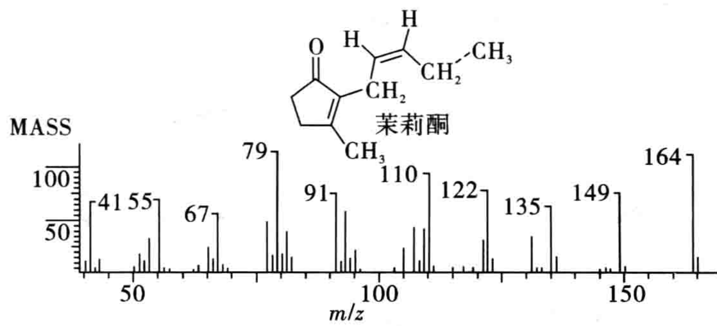


图 7.24　例 7.6 未知物的 MS 图

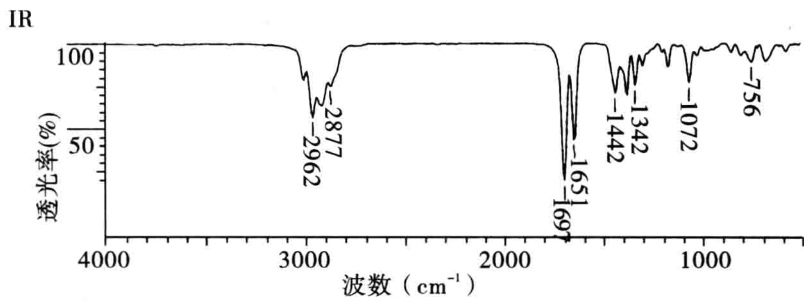


图 7.25　例 7.6 未知物的 IR 图

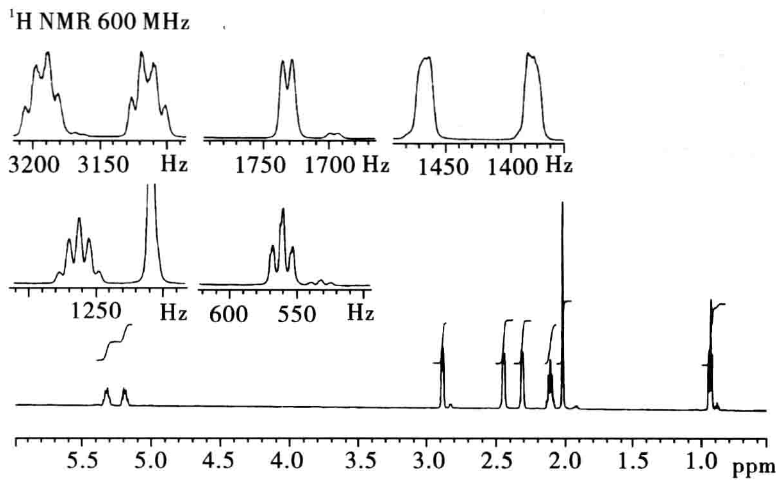


图 7.26　例 7.6 未知物的 ^{1}H NMR 图

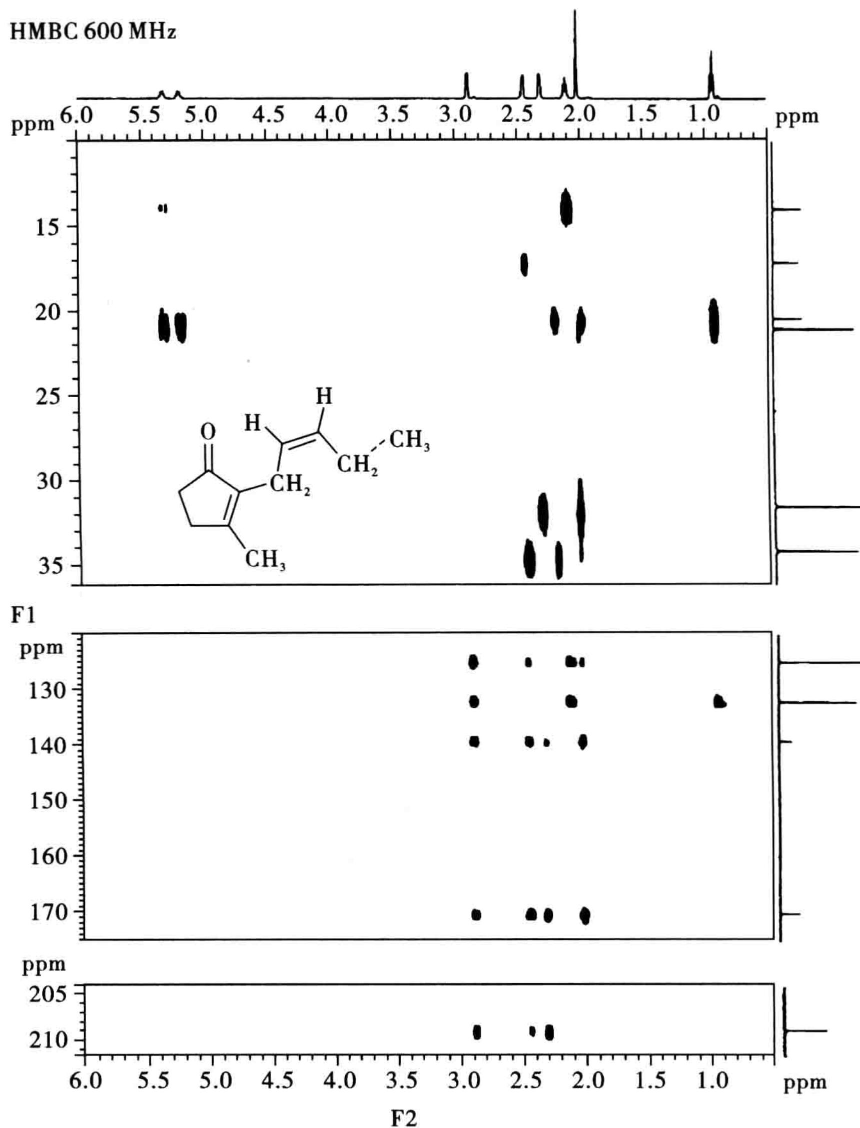
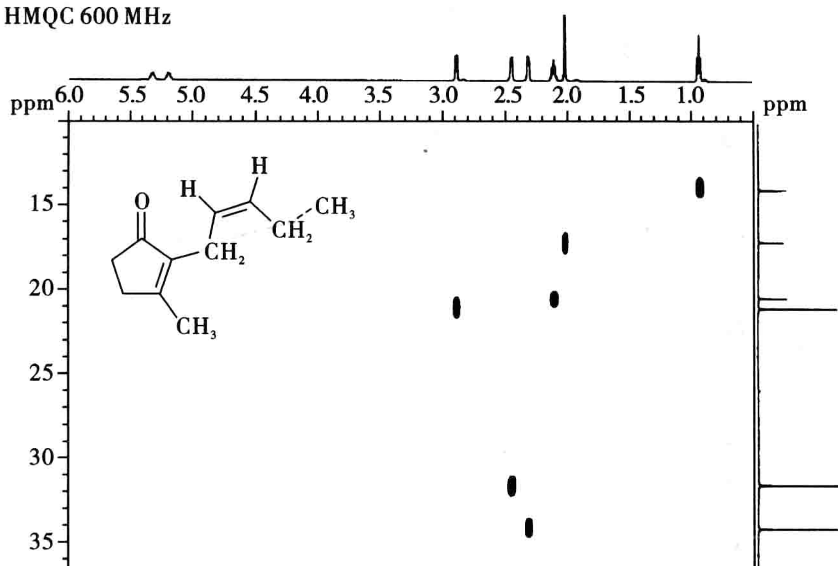
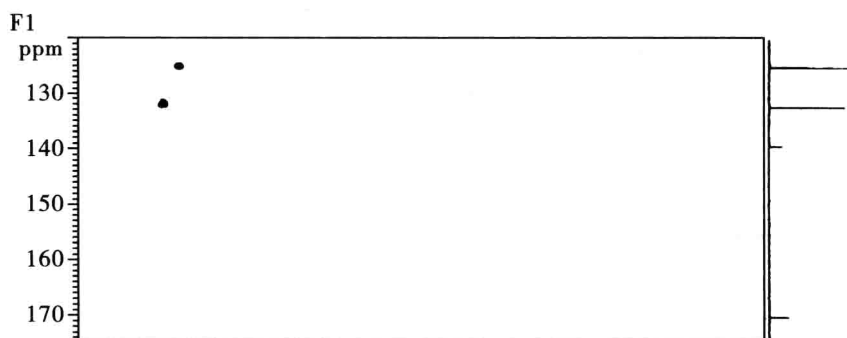


图 7.27 例 7.6 化合物 HMBC 图





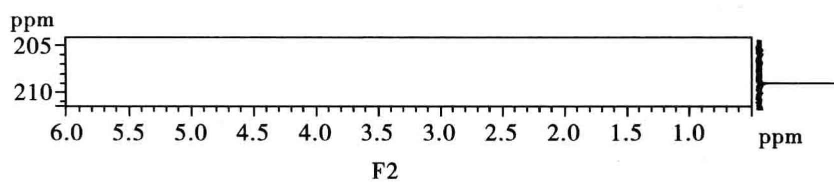


图 7.28　例 7.6 化合物 HMQC 图

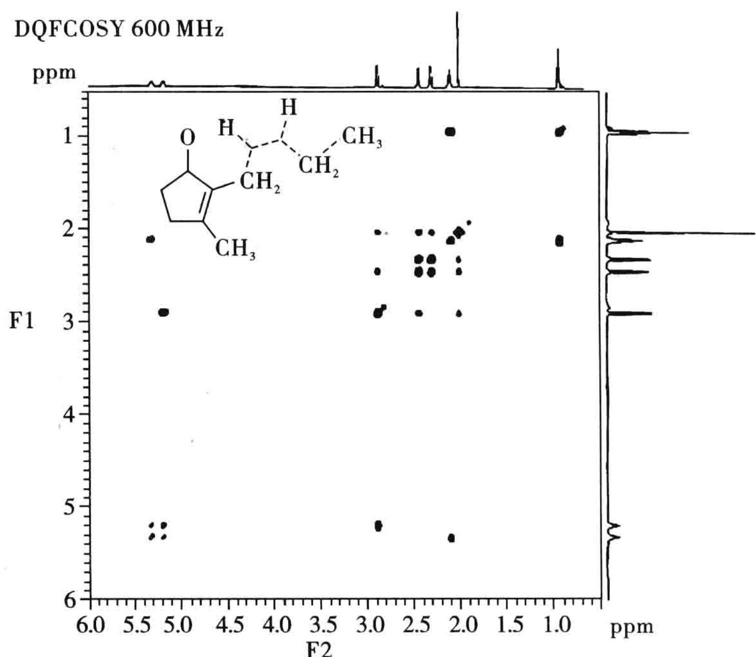


图 7.29　例 7.6 化合物 DQFCOSY 图

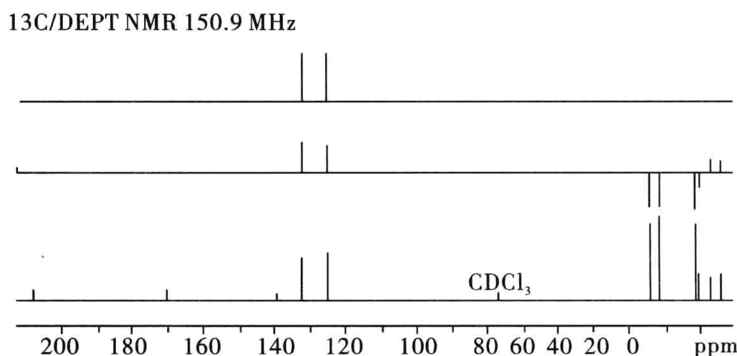


图 7.30　例 7.6 化合物^{13}C/DEPT 图

解析：1. 从质谱图 7.24 中，在 *m/z* 149 处的峰代表脱去 CH_3 的离子（M−15），而且表明在 *m/z* 164 处的峰是分子离子峰。没有 M+2 峰意味着分子中没有 Cl，Br 和 S。在红外谱图（图 7.25）的 1697 cm^{-1} 处有一个强峰，表明有 C ═O 基团，这通过^{13}C 核磁共振谱（图 7.30）中的 208ppm 处（在酮的范围内）的峰得到确认。在^{1}H 核磁共振谱（图 7.26）中，积分比为 1∶1∶2∶2∶2∶2∶3∶3（16 个质子）。^{13}C 核磁共振表明有 11 个碳原子。因此，假设分子式为 $C_{11}H_{16}O$，这与分子离子峰为 *m/z* 164 相吻合。其不饱和度为 4。在^{13}C/DEPT中从左到右连在每一个碳上的质子数为：C、C、C、CH、CH、CH_2、CH_2、CH_2、CH_2、CH_3、CH_3。

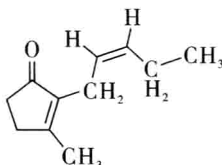
2. 在^{13}C 核磁共振谱中可以直接解决四个不饱和度中的三个。注意到了羰基峰，并

且依据它的化学位移我们将它与酮联系起来。一共有四个烯碳共振,代表两个不饱和度。通过推论,第四个不饱和度归结于环。

3. ^{13}C/DEPT 谱(图 7.30)中,在 δ 0.93 处的具有很大屏蔽作用的两个甲基是一个很好的开始的地方,它在 HMQC 中与在 δ 15 处的甲基碳相关联。这个甲基与在 δ 2.12 处的亚甲基相偶合,这可以在 COSY 谱(图 7.29)中的很强的相关峰得到证明。HMQC 谱(图 7.28)中,发现与这个基团对应的碳共振在 δ 21 处。这个亚甲基也与在 COSY 谱中 δ 5.33处的烯次甲基之一相关联。在 δ 2.12 处的亚甲基显示了一个近乎一级谱的五重峰。

另一个在 δ 5.18 处的烯次甲基在 COSY 谱中与第一个次甲基(δ 5.33)大大相关,这意味着是一个双取代双键。另外,在 δ 5.18 处的次甲基与 δ 2.88 处的强去屏蔽的亚甲基相偶合。这个亚甲基为宽双峰,没有显示有其他的邻近偶合。在 COSY 谱中,这个亚甲基组与两个其他未使用过的基团(两个未使用的亚甲基之一和另外一个甲基)远程偶合。到目前为止我们已经有了一个 2-戊烯基,它一定连在季烯碳原子中的一个碳原子上面。在 δ 2.01 处的宽的甲基单峰一定连在另外一个季烯碳原子上。

3. 如果观察^{13}C/DEPT 谱中剩下的碎片(一个酮羰基、两个亚甲基、两个季烯碳原子,并且有一个未使用的环的不饱和度),就必须用这些碎片画一个不饱和的五元环酮。进一步的证据让把这些碎片排序。首先,COSY 谱告诉我们两个亚甲基(δ 2.30 和 δ 2.45)有相邻偶合,因此相邻。第二,一个季烯碳的^{13}C 化学位移为170ppm;这样的去屏蔽只有在与酮的羰基相连时才解释得通。HMBC 谱证明了环的结构(见与羰基碳关联),缺少不对称碳原子解释了非对称亚甲基的存在(在纸的平面内有对称平面)。因此,该化合物的结构应该是:



4. 是否考虑有任何结构异构。是的,如果将两个取代基(即 2-戊烯基和甲基)调换,所得到的结构到目前为止也与数据相吻合。复杂的 HMBC 谱(图7.27)再一次解决了这个问题。例如,环上在 17 处的甲基取代基共振只与在 δ 0.45 处的次甲基有一个关联。这个次甲基在羰基的 β-位置,因此确认了上面的结构。在 HMBC 中还有其他的关联可以确认以上的结构吗? 这个问题请大家讨论。

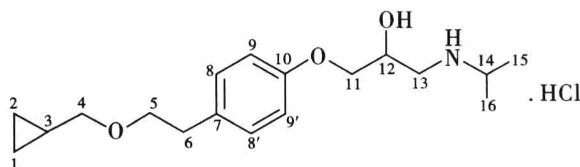
7.3 有机光谱在药物结构确证中的应用实例

在我国合成新药的研发中,其结构确证是新药审批中必不可少的一项重要内容。有机波谱解析应用于结构确证是当今最主要和最普遍使用的方法,特例是近年来 NMR 和 MS 等有机波谱技术突飞猛进的发展,使得在结构确证中起到了不可替代的作用。

实例一

1. 药品名称:盐酸倍他洛尔

2. 化学结构式、分子式、分子量





3. 化学名

1-[4-(2-(环丙基甲氧基)乙基)苯氧基]-3-异丙胺基-2-丙醇盐酸盐

4. 红外光谱解析

在图7.31中,3250 cm^{-1}为γ_{OH},而1108 cm^{-1}为仲羟基的ν_{c-o},表明分子存在仲OH;2808,2516,2347 cm^{-1}系仲胺盐NH^+的伸缩振动,而1585及1560 cm^{-1}则为NH^+的变形振动,表明存在仲胺盐结构;1612,1514 cm^{-1}系芳环的骨架振动;1393,1377cm^{-1}系$CH(CH_3)_2$的CH变形及OH平面变形振动,表明分子中存在异丙基和羟基;1248 cm^{-1} ν_{as}(Ar-O-C),1052 cm^{-1}是ν_s(Ar-O-C),表明分子中存在脂芳醚结构。1090 cm^{-1}为ν_{C-N}和ν_{C-O-C},为胺和酯醚结构;829 cm^{-1}为具二连H苯环的δ_{Ar-H}(面外),表明可能有1.4-二取代苯环。

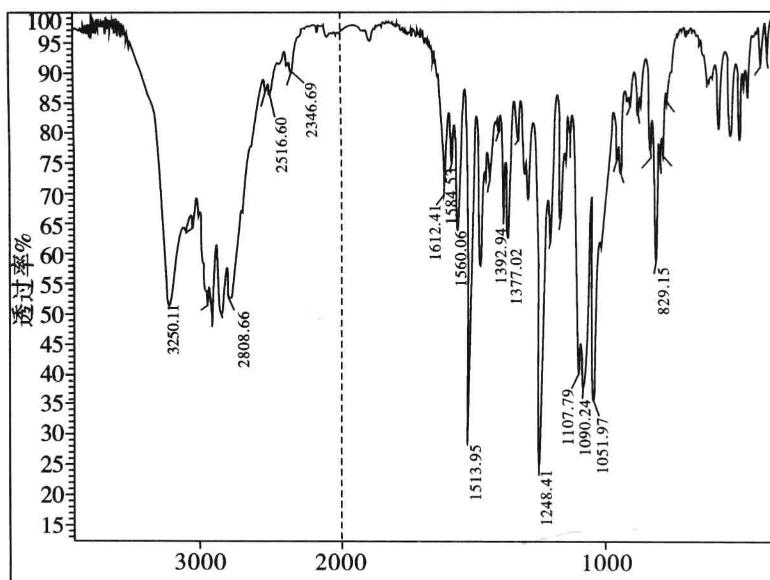


图7.31 盐酸倍他洛尔红外光谱图(KBr压片)

上述红外吸收峰,显示了盐酸倍他洛尔分子中存在的官能团键以及键与键连接方式,与盐酸倍他洛尔预期结构是一致的。

5. 紫外吸收光谱

以水和0.1 mol/L HCl为溶剂在200～400 mm波长区间扫描(图7.32)。

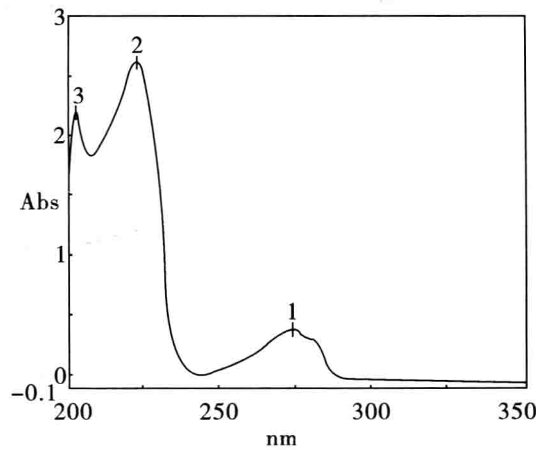


图7.32　盐酸倍他洛尔紫外吸收光谱图

(0.1 mol/L HCl为溶剂)

解析:盐酸倍他洛尔分子是一个连有OR助色团的芳环,202 nm为E_1带,222 nm为E_2带而274 nm则为B带。由于p-π共轭使E_1、E_2均产生了红移。

6. 核磁共振谱图7.33、图7.34、图7.35、图7.36、图7.37、

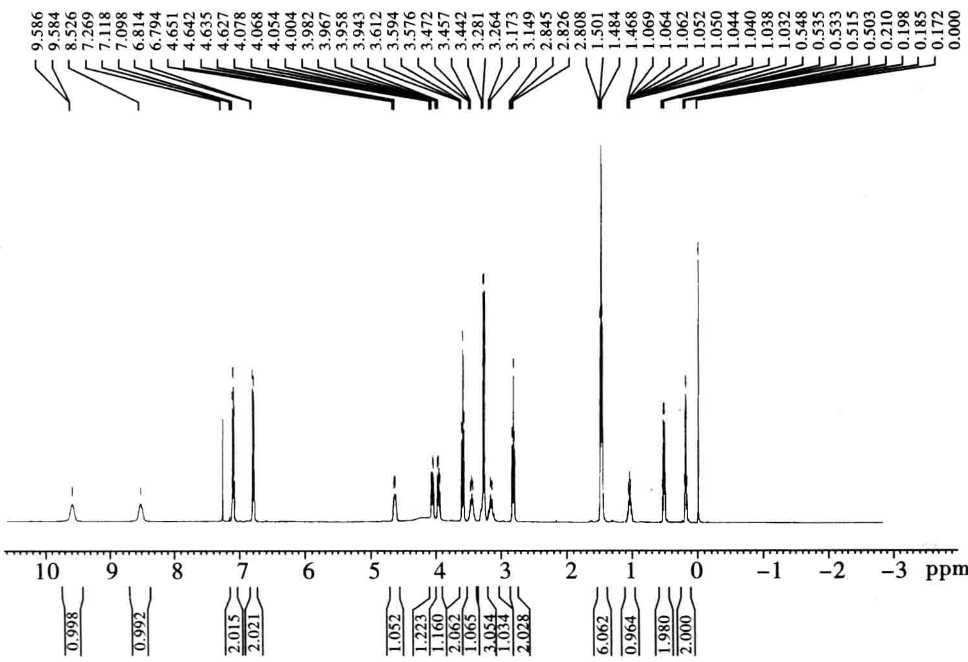


图7.33　盐酸倍他洛尔¹HNMR谱图

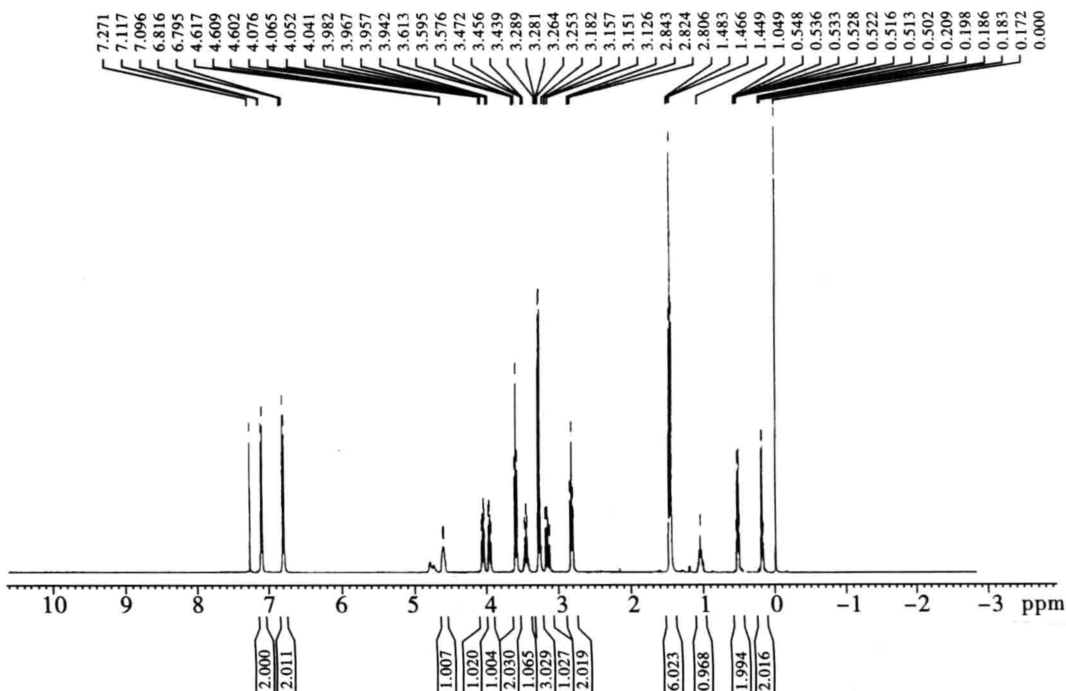


图 7.34　盐酸倍他洛尔^{1}HNMR 氘代谱

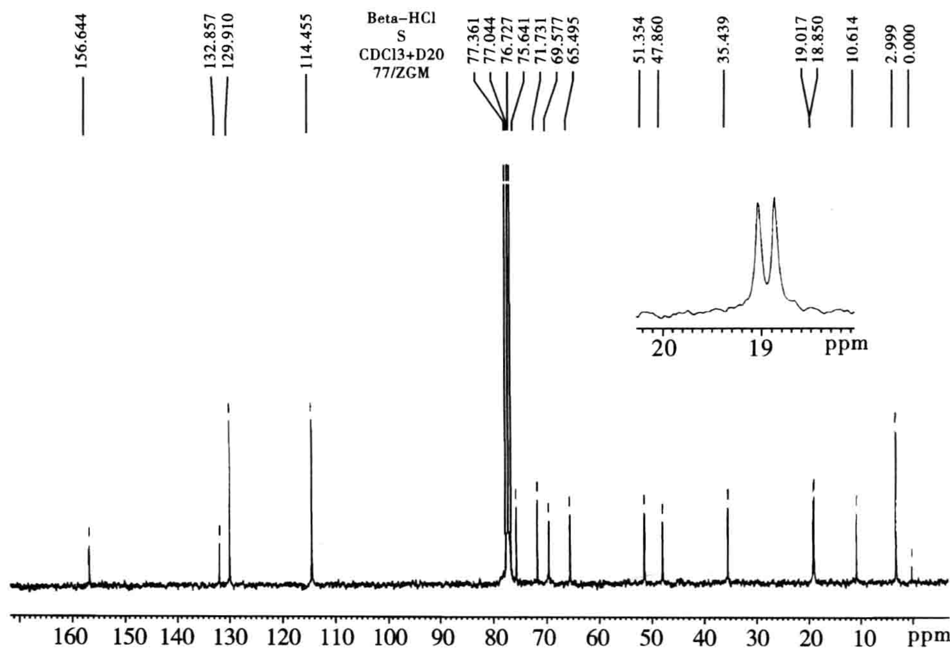


图 7.35　盐酸倍他洛尔^{13}CNMR 图谱

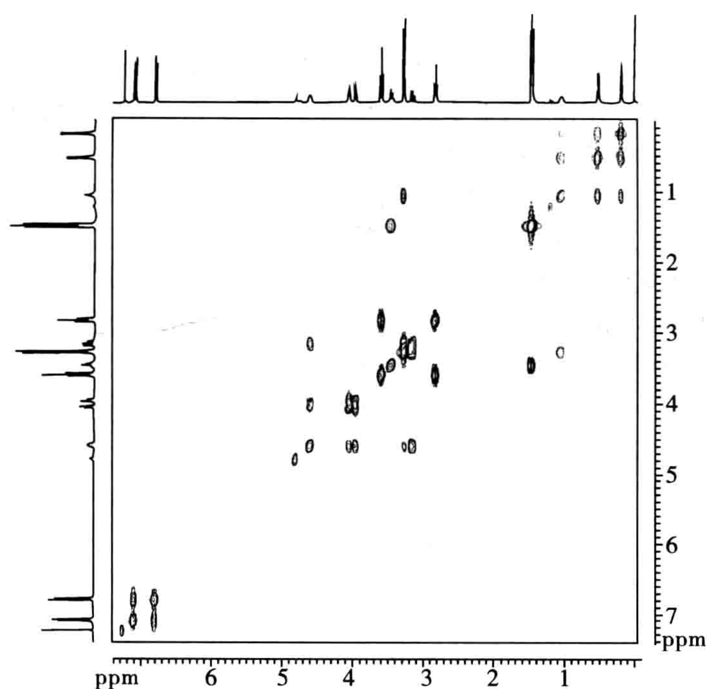


图 7.36　盐酸倍他洛尔(对照品)$^{1}H-^{1}H$ COSY 谱

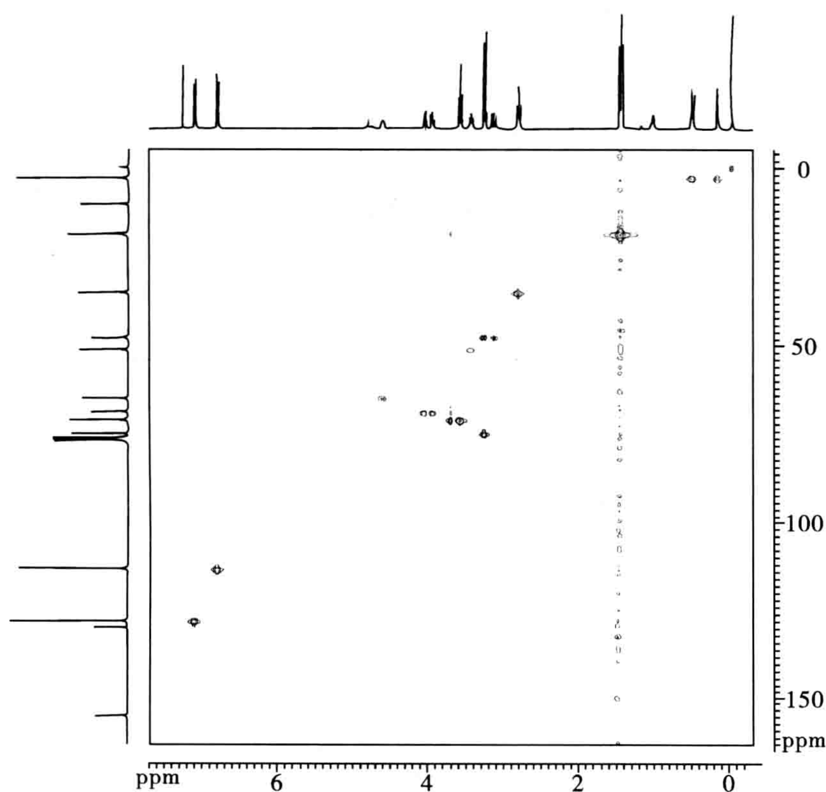


图 7.37　盐酸倍他洛尔$^{13}C-^{1}H$COSY(HMQC)谱

1)氢谱的解析

在图7.33中,显示了30个H,去掉HCl提供的一个H,刚好为29个H,这与分子式中的$C_{18}H_{29}NO_3$相符。在图7.34本品氘代谱中,在氢谱中出现的δ9.58,δ8.52及δ4.6~3.5三处共有3个活泼质子信号消失,它们应归属为一个OH和一个NH_2^+的氢;δ7.10和δ6.80各2个质子,呈双二重峰,峰形对称,似AA′BB′体系,故应为芳环上的H-8,8′;9,9′;δ4.46,一个H,多重峰。由其低场的化学位移,知其可能为H-12。δ4.06和δ3.16处2个相互偶合的质子(图7.36),还与δ4.46(H-12)相偶合,则它们应分别归属为H-11a和H-11b。δ3.27和δ3.16处2个相互偶合的质子也与δ4.64(H-12)相偶合,则它们应归属为H-13a和H-13b;δ3.59和δ2.83各2个质子,均显三重逢,彼此偶合,应为CH_2—CH_2—归属为H-5和H-6;δ3.46,1个质子,多重峰,与δ1.49处6个质子相偶合,故δ1.49处应为异丙基中的两个甲基H-15,H-16,而δ3.46处应为异丙基的次甲基H-14;δ3.27处,三个H,双峰,除已归属的H-13a外,尚余2个H,由于其与δ1.05处1个H偶合,δ1.05处H又与δ0.53(2个H)和δ0.19(2个H)偶合,据此可以判断:δ0.19为H-1a和H-2a,δ0.53为H-1b和H-2b,δ1.05为H-3,δ3.27(2H)为H-4。

从^{1}HNMR谱,^{1}HNMR(氘代谱),及H^1-H^1COSY可以判断本品与倍他洛尔预期分子结构相符。

2)核磁共振碳谱和HMQC谱

解析:

在^{13}CNMR谱中(图7.35),显示具有15条峰,由于结构上对称的原因,使1与2,8与8′,9与9′分别具有相同的化学位移,这样,^{13}CNMR谱实际显示具有18个C,这与分子结构相符;δ2.9~75.5为饱和C化学位移区(共12个C),δ114.3~156.5为不饱和C化学位移区(共6个C),HMQC谱(图7.37)显示δ156.5和δ131.6为不连H的季碳,这与预期的分子结构一致;HMQC图谱,归属了全部与C相连的H及其个数(表7.17)。

表7.17 ^{13}CNMR及HMQC数据

C化学位移(ppm)	相关质子位移(质子数)	相应C的位置
156.6		7
131.8		10
129.9	7.11,(2)	8,8
114.4	6.80,(2)	9,9
75.6	3.27,(2)	4
71.7	3.59,(2)	5
69.5	4.06,(1);3.97,(1)	11a,11b
65.4	4.64,(1)	12
51.3	3.46,(1)	14

续表 7.17

C 化学位移(ppm)	相关质子位移(质子数)	相应 C 的位置
47.8	3.27,(1);3.16,(1)	13
35.3	2.83,(2)	6
19.0	1.50,(3)	15,16
18.8	1.49,(3)	15,16
10.6	1.05,(1)	3
2.0	0.52,(2);0.19,(2)	1,2

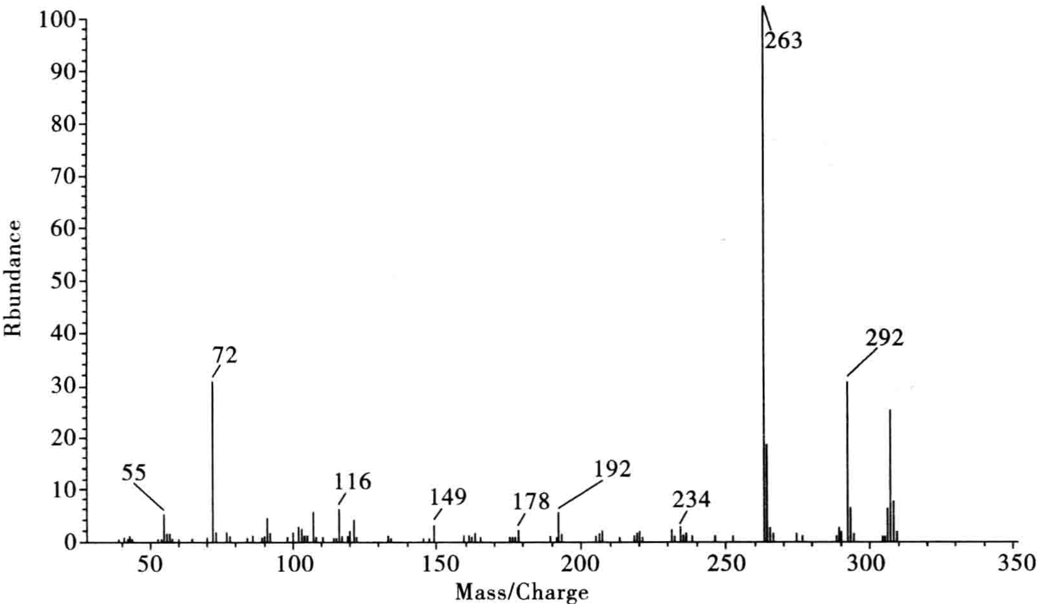


图 7.38 盐酸倍他洛尔 MS 谱图

7. 质谱

质谱裂解图见图 7.39,由其分子离子峰 307 和 M+1 峰 308,以及其裂解碎片,知其裂解完全符合质谱裂解规律。

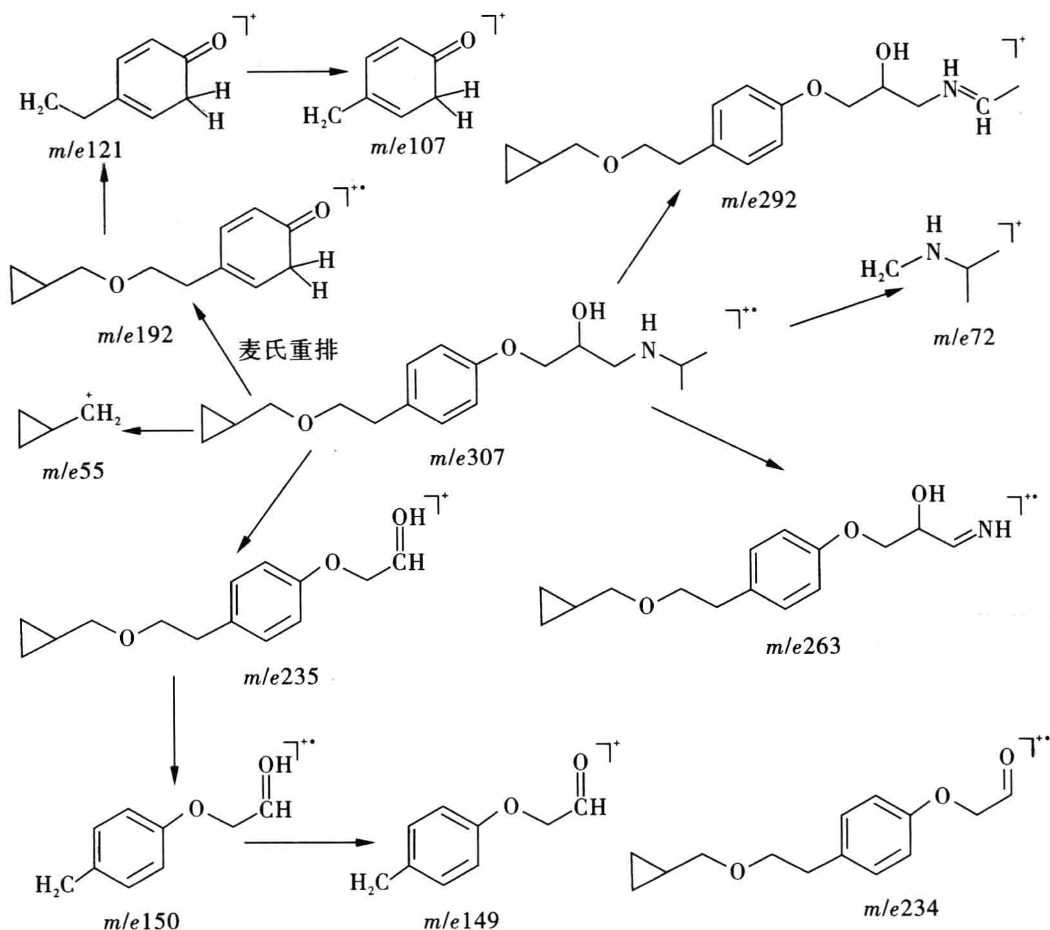


图 7.39　裂解途径

8. 综合解析

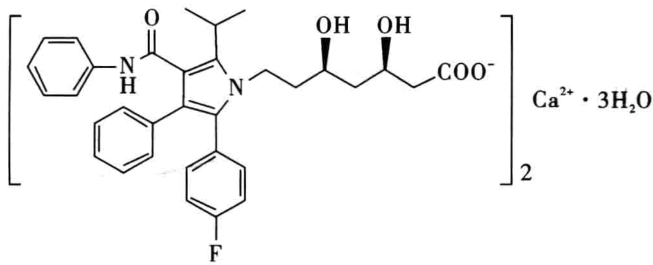
质谱测得分子离子峰 m/e 为 308，减去 HCl 所带入 1 个 H，应为 307，与 $C_{18}H_{29}NO_3$ 相符，根据此分子式计算，不饱和度为 5，这与分子中存在 1 个苯环（不饱和度为 4）和 1 个饱和三元环（不饱和度为 1）相符；IR、UV、^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 均证明分子中有苯环存在，且 IR、^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 均证明苯环为 1,4-二取代；IR、^{1}HNMR 均证明侧链一端有异丙基存在；IR、^{1}H-NMR 显示侧链上有 OH 及 NH（以仲胺盐形式存在），以及脂醚和芳醚结构存在；^{1}H-NMR、^{13}C-NMR、IR 均显示在分子另一端侧链上存在环丙基以及—CH_2—CH_2—；^{1}H-^{1}H-COSY、HMQC 谱对分子结构给以确切的表征，结果与倍他洛尔预期结构完全一致。

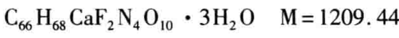
综上所述，根据 IR、UV、^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 以及 2D-NMR 分析。所推测结构与盐酸倍他洛尔的结构完全一致。

实例二

1. 药品名称:阿托伐他汀钙

2. 化学结构式、分子式、分子量





$C_{66}H_{68}CaF_2N_4O_{10} \cdot 3H_2O$　M = 1209.44

3. 化学名

［R-(8R,10R)-2-(4-氟苯基)］-β,δ-二羟基-5-(1-甲基乙基)- 3-苯基-4-［(苯氨基)-羰基］-1*H*-吡咯-1-庚酸钙(2∶1)三水合物

4. 红外光谱解析

见图 7.40 与表 7.18 所示。

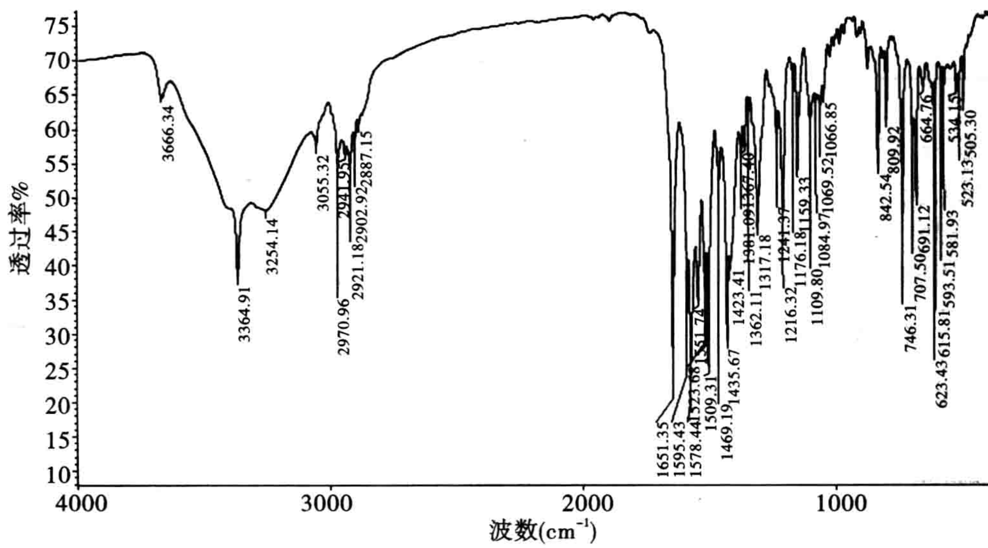


图 7.40　阿托伐他汀钙红外光谱图

表 7.18 阿托伐他汀钙红外光谱数据及归属

吸收峰(cm^{-1})	振动类型	强度	吸收峰及归属
3364.91	ν_{O-H}	强且宽	水分子 O–H 伸缩振动
3254.14	ν_{N-H}	强	酰胺基 N–H 伸缩振动
3055.32	$\nu_{=C-H}$	中强	芳环上 Ar–H 伸缩振动
2970.96,2921.18	ν_{C-H}	中强	饱和 C–H 的伸缩振动
1651.35	$\nu_{C=O}$	强	酰胺 C=O 的伸缩振动
1578.44	ν_{COO}	强	羧酸盐 COO^- 的伸缩振动
1595.43,1578.44 1509.31,1435.67	$\nu_{C=C}$	强	芳环上的–C=C 伸缩振动
1317.18	ν_{Ar-N}	强	芳香 C–N 伸缩振动
1216.32	ν_{Ar-F}	中强	Ar–F 的伸缩振动
1159.33	ν_{C-O}	中强	C–O 的伸缩振动
842.54	δ_{Ar-H}	中强	芳环上 2 个邻接氢,即苯环对位二取代,C–H 弯曲振动
746.31,691.12	δ_{Ar-H}	中强	芳环上的 5 个邻接氢,即苯环单取代,C–H 弯曲振动

解析:阿托伐他汀钙的红外光谱见图 7.51,红外光谱数据及归属见表 7.18,结果表明该样品的红外光谱图特征与其化学结构相吻合。

5. 紫外吸收光谱

以甲醇为溶剂,在 200~400 nm 波长区间扫描(图 7.41)。

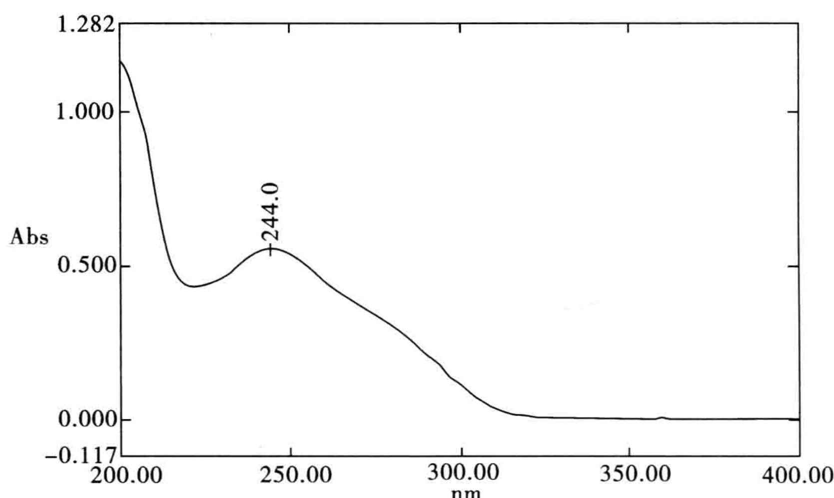


图 7.41 阿托伐他汀钙紫外光谱图
(甲醇为溶剂)

解析:阿托伐他汀钙样品分子中吡咯环与其2、3位的两个苯环形成大的共轭体系,同时F、N等原子的存在使得发生红移,这就形成了一个较强的K带。实验测得λmax为244.00 nm。

6. 核磁共振谱

阿托伐他汀钙的原子编号如图7.42,核磁共振谱见图7.43、图7.44、图7.45、图7.46、图7.47、图7.48、图7.49、图7.50。

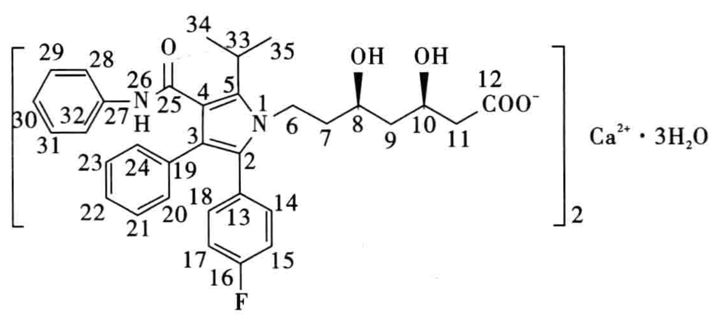


图7.42 阿托伐他汀钙原子编号

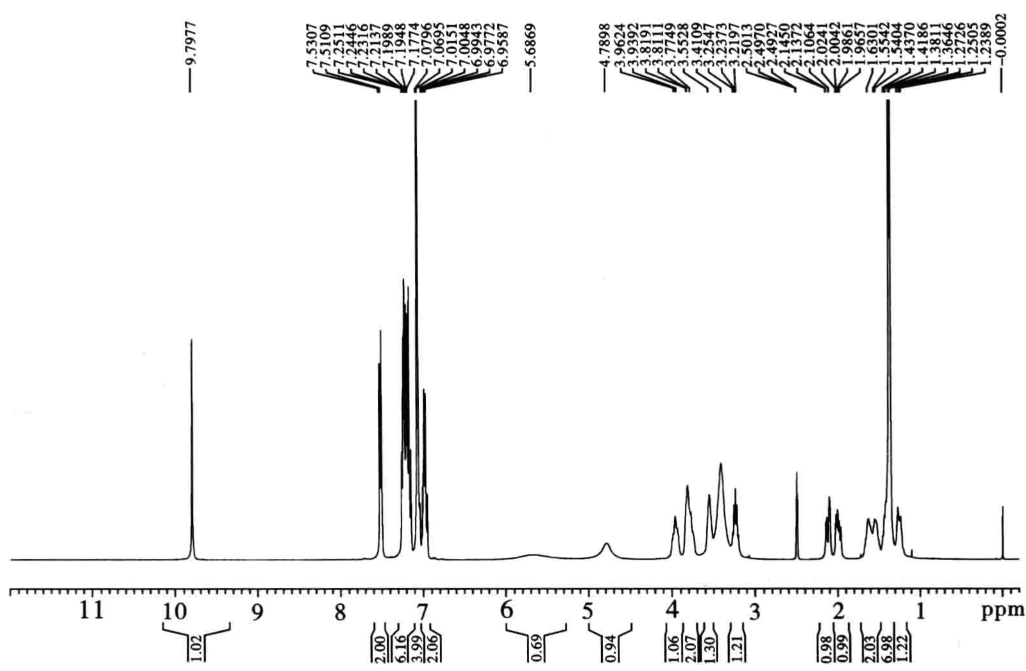


图7.43 阿托伐他汀钙[1]H-NMR图

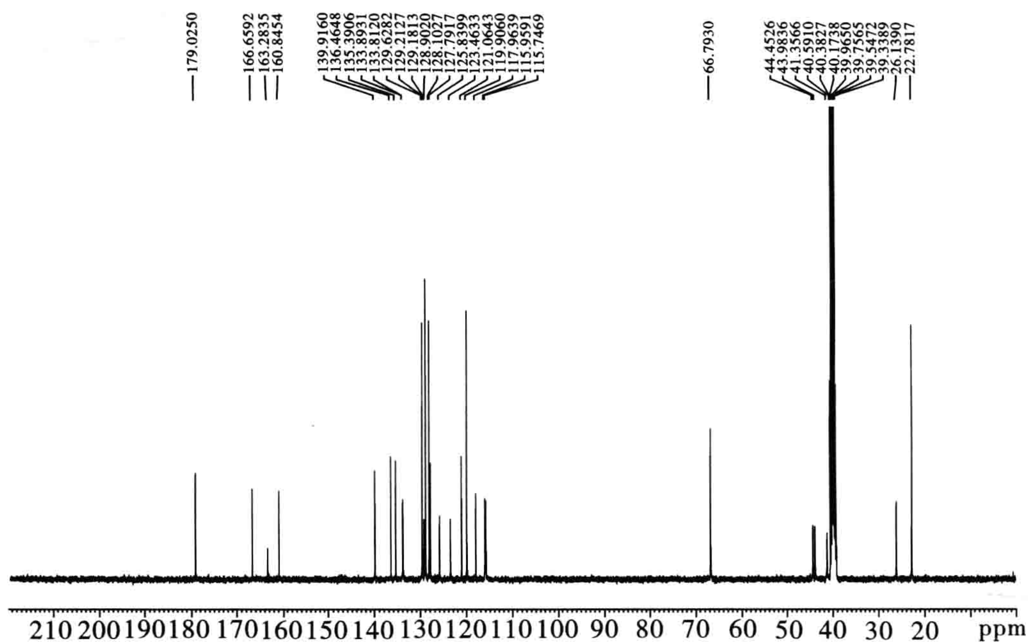


图 7.44 阿托伐他汀钙^{13}C-NMR 图

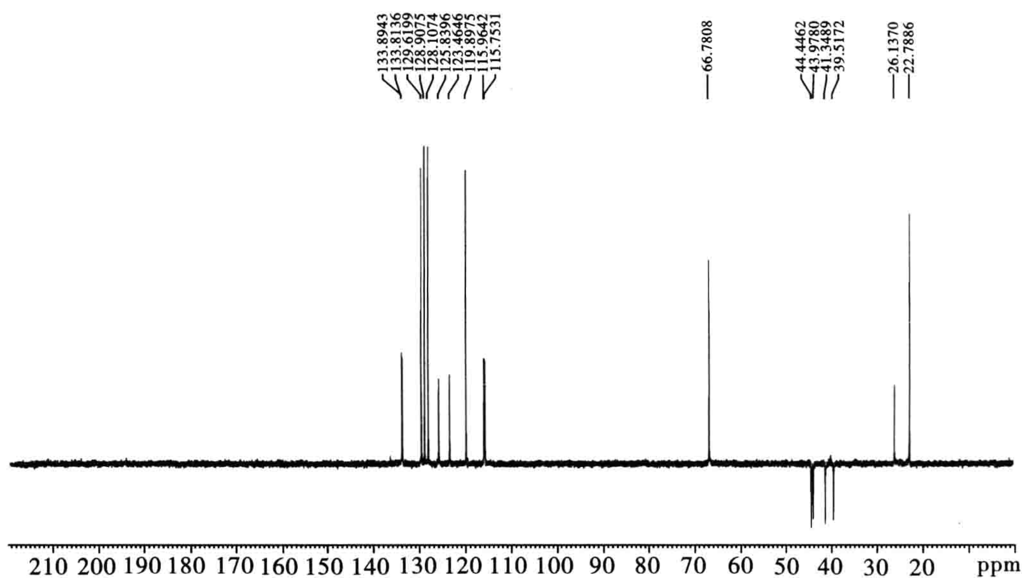


图 7.45 阿托伐他汀钙 dept135 图

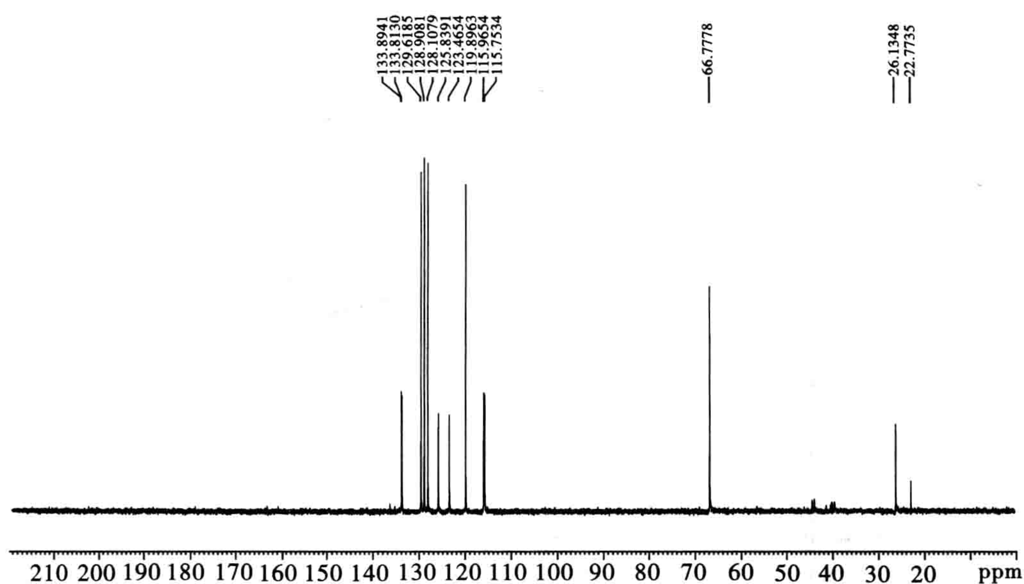


图 7.46 阿托伐他汀钙 dept90 图

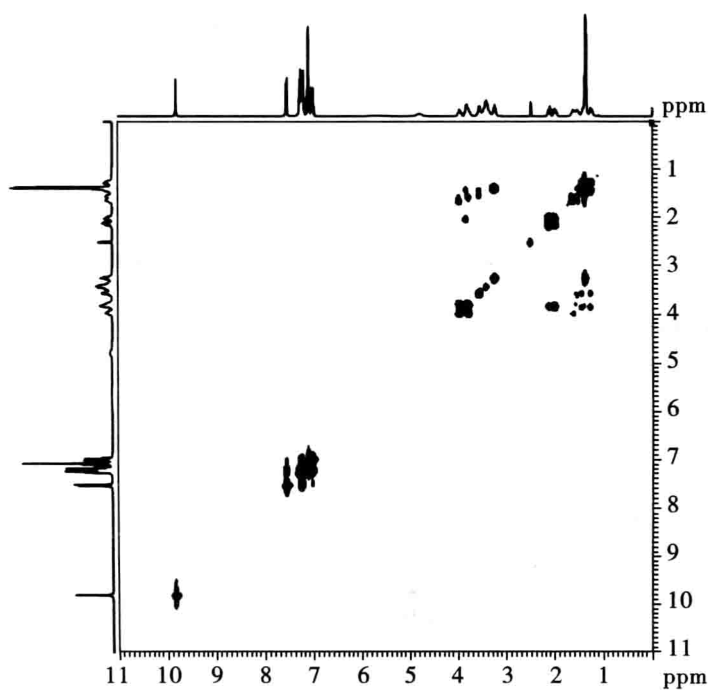


图 7.47 阿托伐他汀钙 $^{1}H-^{1}H$ COSY 图

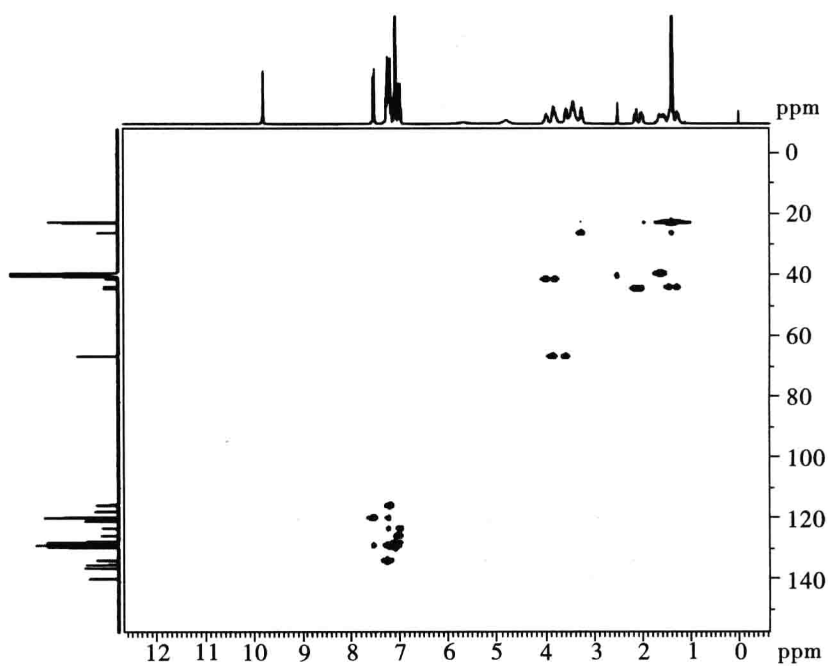


图 7.48　阿托伐他汀钙 HSQC 图

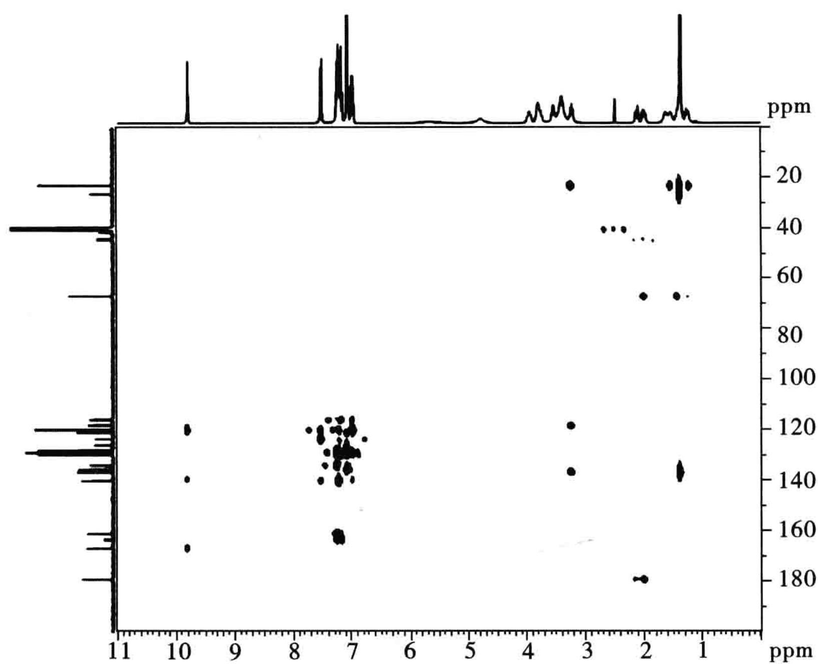


图 7.49　阿托伐他汀钙 HMBC 图

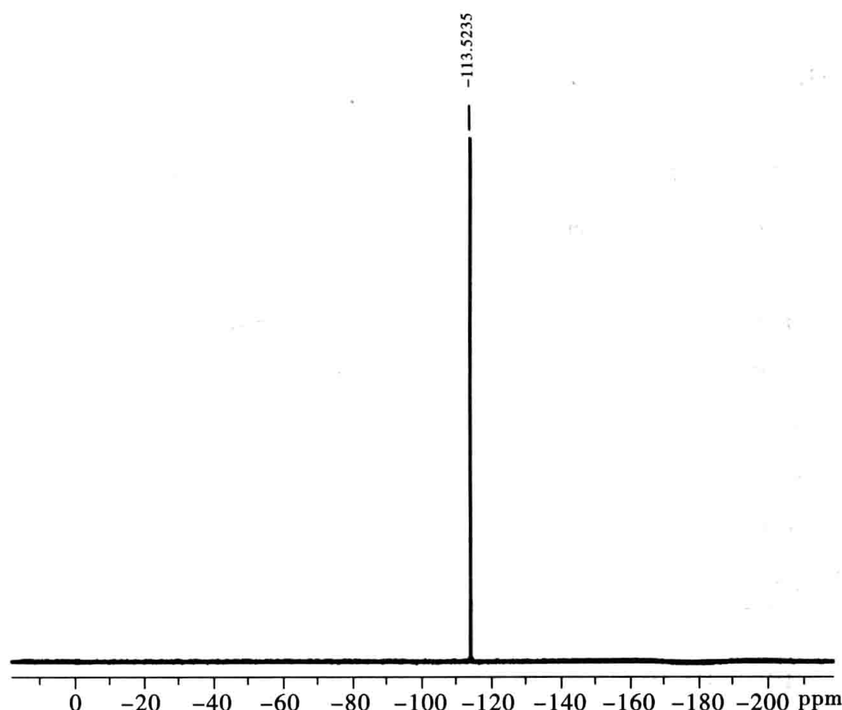


图 7.50 阿托伐他汀钙[19]F-NMR 图

1) ^{1}H-NMR(400M,DMSO-d_6)图谱解析

阿托伐他汀钙样品的^{1}H-NMR 图谱中共显示 34 个氢,重水交换后显示 31 个氢,其中 C-8、C-10 位碳上的羟基和 C-26 位的酰胺基氮上的活泼氢被置换掉。δ9.7977 处氢为一组单峰,质子数为 1,重水交换后峰降低,归属为 26 位酰胺氮上的氢。δ4.7898 和 δ5.6869 处氢均为单峰,质子数为 1,重水交换后峰消失,归属为 C-8、C-10 位碳上的羟基氢。

综合^{1}H-^{1}H COSY,HSQC,^{13}C-NMR,^{13}C /DEPT 图谱,阿托伐他汀钙的^{1}H-NMR 图谱中氢原子的归属见表 7.19。

表 7.19 阿托伐他汀钙^{1}H-NMR 数据及归属

化学位移	质子数	多重性	J 值(Hz)	相应质子
δ9.7977	1	s	—	-NH-
δ7.5307-7.5109	2	d	7.9	C-28,32-CH-
δ7.2511-7.1774	6	m	—	C-14,18,15,17,20,24-CH-
δ7.0796-7.0695	4	d	4.0	C-21,23,29,31,-CH-
δ7.0137-6.9877	2	m	—	C-30,22-CH-
δ5.6869	1	br s	—	C-10-OH-

续表 7.19

化学位移	质子数	多重性	J 值(Hz)	相应质子
δ4.7898	1	br s	—	C-8-OH-
δ3.9624-3.9392	1	m	—	C-6-CH_2
δ3.8191-3.7749	2	m	—	C-6-CH_2、C-8-CH
δ3.5528	1	s	—	C-10-CH
δ3.2547-3.2197	1	m	—	C-33-CH
δ2.1450-2.1064	1	m	—	C-7-CH_2
δ2.0241-1.9657	1	dd	8.0、15.2	C-7-CH_2
δ1.6301-1.5404	2	m	—	C-11-CH_2
δ1.4370-1.3811	7	m	—	C-34,35-CH_3、C-9-CH_2
δ1.3646-1.2389	1	m	—	C-9-CH_2

2）^{13}C-NMR(400M,DMSO-d_6)图谱解析

由于苯环和酰胺苯环对称的碳原子以及两个甲基碳的化学环境相同，此外，两个羟基的 C-8 位和 C-10 位碳原子发生重叠，故而相应位置上只出现一个信号峰，另外与氟原子相连苯环上的 C-16 位，C-15、C-17 位与 C-14、C-18 位碳原子发生了裂分，所以在^{13}C-NMR 图谱上共显示有 29 个信号峰；^{13}C/DEPT 谱分析显示其有 1 个伯碳信号峰，4 个仲碳信号峰，12 个叔碳信号峰。

结合样品的^{1}H-NMR、^{13}C /DEPT、HSQC 和 HMBC，将^{13}C-NMR 谱的数据归属见表 7.20。

3）^{19}F-NMR (400 MHz,DMSO-d_6)图谱解析

从^{19}F-NMR (400 MHz,DMSO-d_6)图谱上可以看到，阿托伐他汀钙的^{19}F-NMR 共显示 1 个氟的峰，说明每个羧酸根含有一个氟原子，这与阿托伐他汀钙的结构中含有两个 F 原子相符。

表 7.20　阿托伐他汀钙核磁共振谱碳谱数据及归属

化学位移(ppm)	DEPT	相关氢(HSQC)	远程相关氢(HMBC)	^{1}H-^{1}H COSY	C,H 归属
179.03	C	—	H-11	—	C-12
166.66	C	—	H-26	—	C-25
163.28、160.85	C	—	H-15、17,H-14、18	—	C-16
139.92	C	—	H-6, H-33, H-34、35	—	C-5
136.46	C	—	H-28、32,H-29、31	—	C-27

续表 7.20

化学位移(ppm)	DEPT	相关氢(HSQC)	远程相关氢(HMBC)	$^1H-^1H$ COSY	C,H 归属
135.39	C	—	H-20、24	—	C-19
133.89、133.81	CH	H-14,H-18	H-15、17,H-14、18,H-33	—	C-14、C-18
129.63	CH	H-21,H-23	H-20、24,H-21、23	—	C-21、C-23
129.21、129.18	C	—	H-6,H-15、17	—	C-13
128.90	CH	H-20,H-24	H-20、24,H-21、23	—	C-20、C-24
128.10	CH	H-29,H-31	H-29、31,H-30	—	C-29、C-31
127.79	C	—	H-6,H-14、18	—	C-2
125.84	CH	H-22	H-20、24,H-21、23	—	C-22
123.46	CH	H-30	H-28、32	—	C-30
121.06	C	—	H-28、32	—	C-3
119.91	CH	H-28,H-32	H-29、31,H-28、32,H-30	—	C-28、C-32
117.96	C	—	H-33	—	C-4
115.96、115.75	CH	H-17,H-15	H-14、18,H-15、17	—	C-17、C-15
66.79	CH	H-8、H-10	H-7、9,H-9、11	H-7、9,H-6、9	C-8、C-10,H-8、H-10
44.45	CH_2	H-11	H-9	H-10	C-11,H-11
43.98	CH_2	H-6	H-7	H-7	C-6,H-6
41.36	CH_2	H-7	H-6,H-9	H-6,H-8	C-7,H-7
39.55	CH_2	H-9	H-11,H-7	H-8, H-9, H-10	C-9,H-9
26.14	CH	H-33	H-34,H-35	H-34,H-35	C-33,H-33
22.78	CH_3	H-34,H-35	H-33,H-34,H-35	H-33	C-34、C-35,H-34、35

7.质谱

阿托伐他汀钙高分辨质谱(HRMS)数据见图 7.51。阿托伐他汀钙在 ES^+模式下的实测值为 559.2606,计算值为 559.2608,其最合理的元素组成为 $C_{33}H_{36}FN_2O_5$,由此表明 m/z 559.2606 为阿托伐他汀钙的准分子离子峰。由此,可得所测阿托伐他汀钙的分子式应为 $C_{66}H_{68}CaF_2N_4O_{10}$,这与预期结果一致。阿托伐他汀钙质谱图中的$[M+1]^+$峰 m/z 559.2606进行碰撞活化分解(CAD),酰胺类化合物发生 C-C 的 α 裂解,裂解成 m/z 440.2146的碎片;分子经 C-N 的 α 裂解裂解成 m/z 466.2056 的碎片,再脱一分子 CO_2,

得 m/z 为 422. 1818。阿托伐他汀钙经质谱裂解后形成碎片的荷质比见表 7. 21,其裂解数据见图 7. 52。

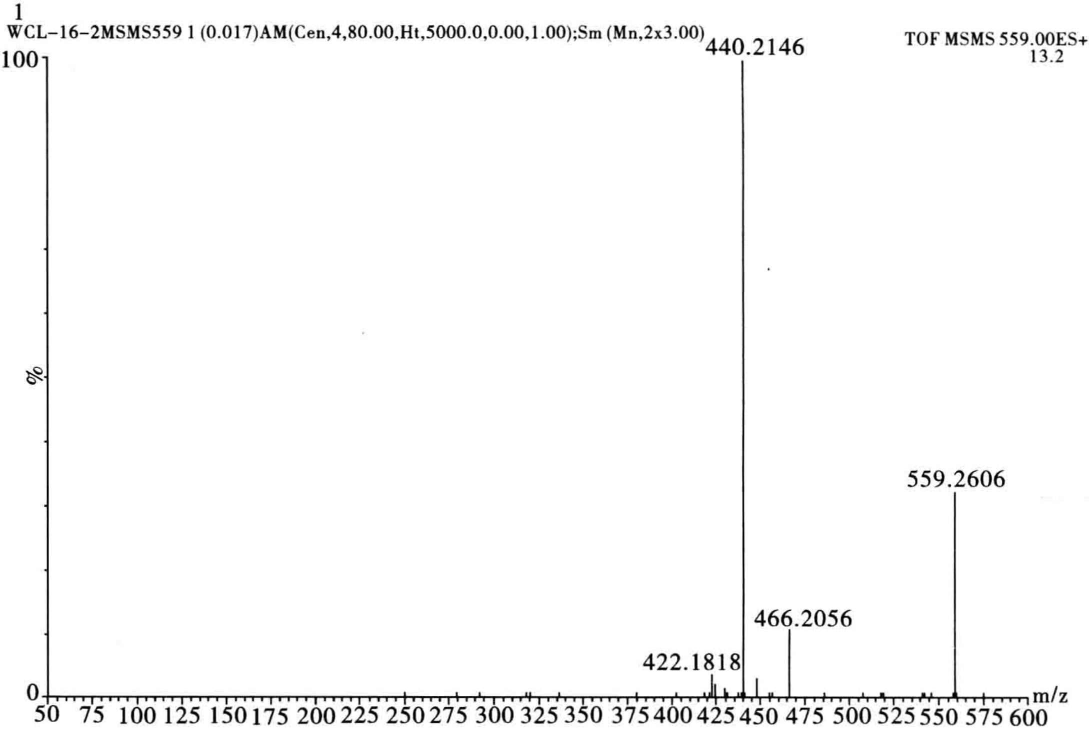


图 7. 51　阿托伐他汀钙 MS 图

表 7. 21　阿托伐他汀钙质谱裂解碎片的荷质比表

碎片 / 荷质比	碎片 1	碎片 2	碎片 3	碎片 4
m/z	559. 2606	466. 2056	440. 2146	422. 1818

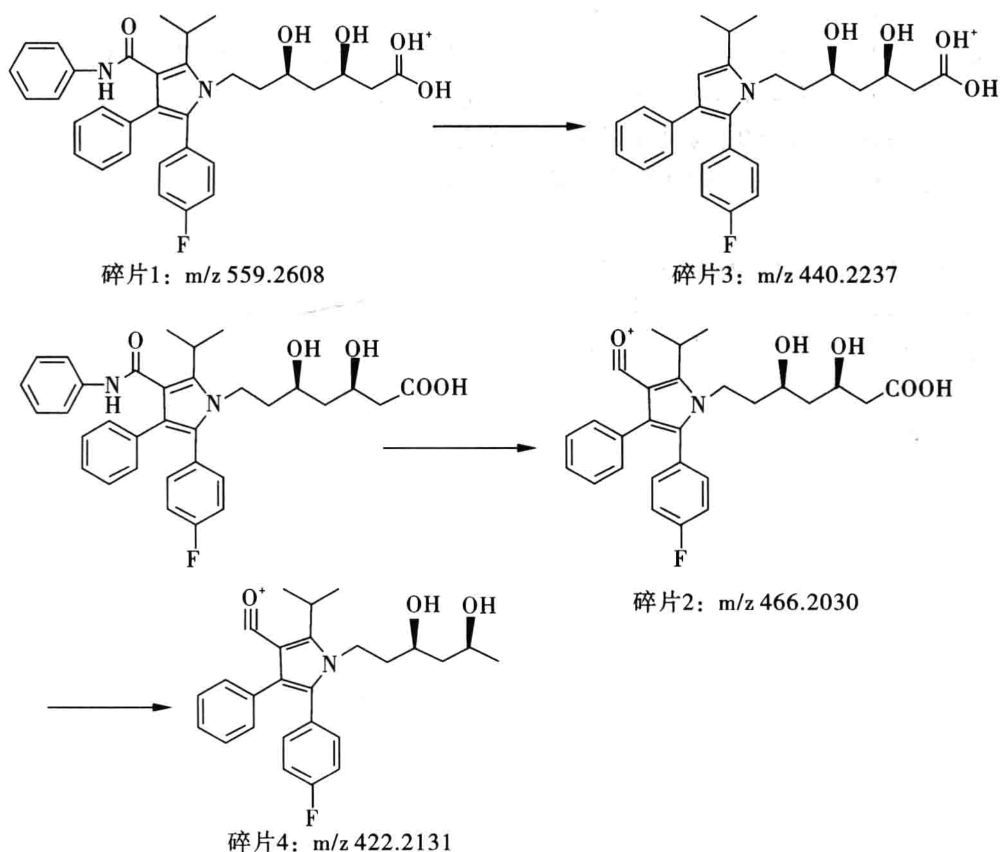


图 7.52　阿托伐他汀钙碎片裂解分析图

8. 综合解析

1) 高分辨质谱分析证实供试品的分子式为 $C_{66}H_{68}CaF_2N_4O_{10}$，这与预期结果一致。

2) 紫外光谱 K 带红移，增强，与分子中存在的吡咯 C-2 位、C-3 位的两个苯环通过双键形成大的共轭，F、N 等原子助色基团取代苯环的特征相符。

3) 红外光谱提示分子中存在 N-H 伸缩振动，芳环上 Ar-H 和骨架的伸缩振动，饱和 C-H 的伸缩振动，羧酸盐的 COO-伸缩振动，芳环 Ar-N、Ar-F 及 C-O 的伸缩振动，红外光谱还提示有一取代的苯环及对位二取代的苯环存在。红外光谱数据与阿托伐他汀钙结构特征相吻合。

4) NMR 谱的氢谱分析提示每个羧酸根含有 34 个氢原子，在 ^{13}C-NMR 图谱上共显示有 28 信号峰，氟原子使与之直接相连的 C-16 位发生了裂分，相差位移值比较大（耦合常数较大，$J_{C,F}=244\,Hz$），同时氟原子邻位的 C-15、C-17 位碳原子和间位的 C-14、C-18 位和氟原子邻位 C-13 位碳原子发生了裂分，相差位移值较小（耦合常数较小，其值依次为 $J_{C,F}=21\,Hz$，$J_{C,F}=9\,Hz$，$J_{C,F}=3\,Hz$），另外结合图谱分析 C-28 与 C-32、C-29 与 C-31、C-20 与 C-24、C-21 与 C-23、C-15 与 C-17、C-14 与 C-18、C-34 与 C-35 的化学环境分别相同，其化学位移值一致，此外，两个羟基的 C-8 位和 C-10 位碳原子发生重叠，加上 ^{13}C /

DEPT 谱显示其中含有 1 个伯碳(C-34 和 C-35 化学环境一致),4 个仲碳,12 个叔碳,12 个季碳(其中与氟相连的 C-16 和对位 C-13 位季碳发生裂分);再根据 HSQC 和 HMBC 分析,芳环上的 17 个叔碳中的 8 个被重叠在一起,4 个发生裂分,10 个季碳原子中有两个为酰胺羰基和羧酸盐羰基,因而,每个羧酸根实际上含有[(12-2-3)×2+3]+10+6=33 个碳原子,这与预期的阿托伐他汀钙的碳氢核磁图谱相吻合,与阿托伐他汀钙核磁预期结果一致。

质谱分析证实,质谱离子 m/z:559.2606 为阿托伐他汀钙的准分子离子峰$[M+H]^+$,酰胺类化合物发生 C-C 的 α 裂解,裂解成 m/z:440.2146 的碎片;分子经 C-N 的 α 裂解裂解成 m/z:466.2056 的碎片,再脱一分子 CO_2,得 m/z:422.1818。

综上所述,根据红外、紫外、核磁共振及质谱分析,所推测结构与阿托伐他汀钙的结构完全一致。

参考文献

[1] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学. 北京:科学出版社,2002.

[2] 谢晶曦等. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用(修订本). 北京:科学出版社,2001.

[3] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用. 北京:科学出版社,1987.

[4] 盛龙生等. 药物分析. 北京:化学工业出版社,2003.

[5] 何美玉. 现代有机与生物质谱. 北京:北京大学出版社,2002.

[6] L. Antonovi, *Anal. Chim. Acta*, 349(1-3), 295(1997).

[7] 张正行. 有机光谱分析. 北京:人民卫生出版社,1995.

[8] 彭师奇. 药物的波谱解析. 北京:北京医科大学中国协和医科大学联合出版社,1998.

[9] 孙秀燕等. 有机波谱在新药结构确证中的应用. 辽宁科学技术出版社,2003.

[10] F. W. Wehrli, A. P. Marchand, S. Wehrli, Interpretation of Carbon-13NMR Spectra, 2nd. Ed, John Wiley&Sons, 1988.

[11] E. Breitmaier, W. Voelter, ^{13}C NMR Spectroscopy, 2nd. Ed. verlag Chemie, 1978.

[12] J. T. Chra, Structural Analysis of Organic Compounds, Budapest Akademiai kiado, 1981.

[13] H. Gtinther, NMR Spektroskopie, 3. Neubearbeitete und erweiterte Auflage, Georg Thieme verlag, Stuttgart, 1992.

[General Information]
书名=实用有机光谱解析
作者=刘宏民主编
页数=365
SS号=13862811
DX号=
出版日期=2015.09
出版社=郑州大学出版社